

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2001297777 A**

(43) Date of publication of application: **26.10.01**

(51) Int. Cl. **H01M 8/02**
H01M 8/10

(21) Application number: **2000111750**

(22) Date of filing: **13.04.00**

(71) Applicant: **MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD**

(72) Inventor: **FUJII SATORU**
HADO KAZUHITO
NIKURA JUNJI
OBARA HIDEO
NISHIDA KAZUFUMI
KANBARA TERUHISA

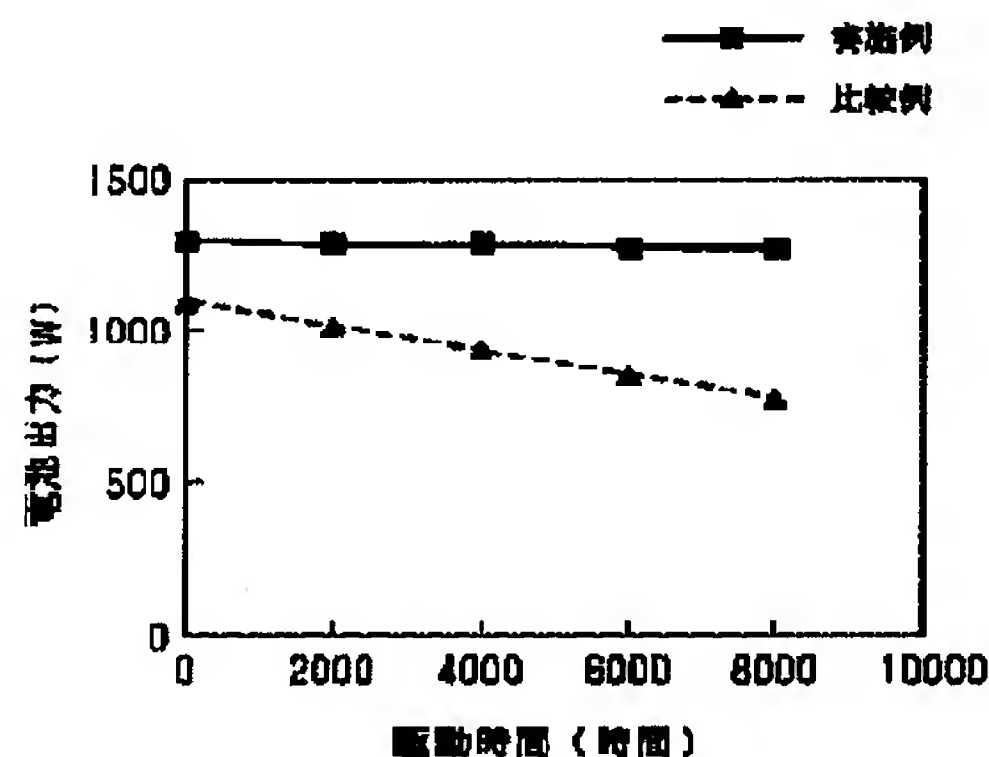
(54) **MACROMOLECULAR ELECTROLYTE FUEL CELL**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To solve the problem of a separator plate in conventional solid state macromolecular fuel cell which is made of carbon plate on the surface of which, gas conducting groove is cut, that is, by this method, it is difficult to reduce the cost of material of the carbon plate and the labor cost for cutting process, and when a metal plate is used instead, as the metal plate is exposed to oxidizing atmosphere, electromotive efficiency is lowered due to erosion and dissolution of the metal plate when it is used for long period.

SOLUTION: A film of noble metal or a conductive part of noble metal with the thickness of more than 30 μm ; and less than 500 μm ; is formed on the metal plate composing the separator.

COPYRIGHT: (C)2001,JPO



*** NOTICES ***

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]To an anode and a cathode which have been arranged in a position which sandwiches a hydrogen-ion-conductive-polyelectrolyte film and said hydrogen ion conductivity poly membrane. The anode side conductivity separator in which a gas passageway for supplying fuel gas to said anode was formed, And it is a polyelectrolyte type fuel cell possessing the cathode side conductivity separator in which a gas passageway for supplying oxidant gas to said cathode was formed, Either [at least] said anode side or the cathode side conductivity separator A polyelectrolyte type fuel cell consisting of a metal plate which has arranged an oxide part of at least one or more sorts of precious metals which can be chosen from a group which becomes the surface from Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, and Pt, or said precious metals.

[Claim 2]The polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 characterized by covering a portion except having arranged an oxide part of the precious metals or said precious metals with a corrosion-resistant tunic on the surface of the anode side conductivity separator or the cathode side conductivity separator.

[Claim 3]The polyelectrolyte type fuel cell according to claim 1 or 2 with which thickness of an oxide part of the precious metals formed in the surface of said anode side conductivity separator or said cathode side conductivity separator or said precious metals is characterized by not less than 30A being 500A or less.

[Translation done.]

* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to improvement of the endurance of the separator of the solid polyelectrolyte type fuel cell system used for a portable power supply, the power supply for electromobiles, a domestic cogeneration system, etc., especially a fuel cell, and low cost-ization.

[0002]

[Description of the Prior Art]The fuel cell using a polymer electrolyte generates electric power and heat simultaneously by making the fuel gas containing hydrogen, and the oxidant gas containing oxygen, such as air, react electrochemically. Fundamentally, this fuel cell comprises the electrode, i.e., the anode, and cathode of the couple formed in both sides of the polymer electrolyte membrane which conveys a hydrogen ion selectively, and polymer electrolyte membrane. The aforementioned electrode consists of a diffusion zone having breathability and electron conductivity which usually uses as the main ingredients carbon powder which supported the platinum metal catalyst, and is formed in the catalyst bed formed on the surface of polymer electrolyte membrane, and the outside surface of this catalyst bed.

[0003]The fuel gas and oxidant gas which are supplied to an electrode leak outside, or around an electrode, gas-seal material and a gasket are arranged on both sides of polymer electrolyte membrane so that two kinds of gas may not be mixed mutually. It unites with an electrode and polymer electrolyte membrane, and these sealants and gaskets are assembled beforehand. This is called MEA (electrode electrolyte membrane zygote). The conductive separator board for mutually electrically connecting adjoining MEA to it in parallel in series depending on the case, while fixing this to the outside of MEA mechanically is arranged. Reactant gas is supplied to an electrode surface and the gas passageway for carrying away production gas and excess gas is formed in the portion in contact with MEA of a separator board. Although a gas passageway can also be provided apart from a separator board, its method which provides a slot on the surface of a separator board, and is made into a gas passageway is common.

[0004]In order to supply fuel gas and oxidant gas to these slots, it branches in the number of sheets of the separator board which uses piping which supplies fuel gas and oxidant gas, respectively, and the piping jig which connects the branching destination with the slot of a direct separator board is needed. This jig is called a manifold and an outer manifold is called for the type connected directly from the charging line of the above fuel gas and oxidant gas. There is a thing of the form called the internal manifold which

simplified structure more in this manifold. An internal manifold provides the penetrated hole in the separator board in which the gas passageway was formed, and supplies direct fuel gas and oxidant gas for the entrance of a gas passageway to it from through and this hole to this hole.

[0005]Since it generates heat during operation, in order to maintain a cell to a good temperature state, it is necessary to cool a fuel cell by cooling water etc. Usually, the cooling unit which pours cooling water is provided every one to 3 cell. There are form which inserts a cooling unit between separator boards, and form which establishes a circulating-water-flow way in the back of a separator board, and is used as a cooling unit, and many latters are used. It is the structure of a common layer built cell which 10-200 cell lamination of these MEA(s) and separator boards, and the cooling unit is carried out in piles by turns, and the layered product is inserted with an end plate via a collecting electrode plate and an electric insulating plate, and is fixed from both ends with fastening bolt. In such a solid polyelectrolyte type fuel cell, conductivity of a separator board is high, and its airtightness is high to fuel gas and oxidant gas, and it needs to have high corrosion resistance to the reaction at the time of carrying out oxidation reduction of hydrogen/the oxygen further. The conventional separator board was usually constituted from carbon materials, such as glassy carbon and expanded graphite, by such reason, and it was produced by molding according [cutting of the surface and the case of expanded graphite] to a mold also in a gas passageway from it.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]It was difficult to reduce the cost for cutting this with the material cost of a carbon plate in the method by cutting of the conventional carbon plate. The method using expanded graphite also has high material cost, and is considered to be an obstacle for this utilization. In recent years, it replaces with the carbon material used from before, and the trial using metal plates, such as stainless steel, is performed.

[0007]However, in the method of using an above-mentioned metal plate, since a metal plate is put to the atmosphere of about pH two to three oxidizing quality in an elevated temperature, if long term use is carried out, corrosion and the dissolution of a metal plate will take place. If a metal plate corrodes, the electrical resistance of a corrosion portion will increase and the output of a cell will decline. If a metal plate dissolves, the dissolved metal ion will be spread in polymer electrolyte membrane, the trap of this will be carried out to the ion exchange site of polymer electrolyte membrane, and a polymer electrolyte's own ion conductivity will fall as a result. When the metal plate was used for the separator board as it was and the cell was operated by these causes for a long period of time, there was a problem that generation efficiency fell gradually.

[0008]An object of this invention is to provide the separator board which the separator board used for a fuel cell is improved, it is made from the easy metal of processing, and corrosion and the dissolution are controlled as what maintains chemical inertness even if it puts the surface exposed to the gas to an acid atmosphere, and has good conductivity.

[0009]

[Means for Solving the Problem]In order to solve the above SUBJECT a polyelectrolyte type fuel cell of this invention, An anode and a cathode which have been arranged in a position which sandwiches a hydrogen-ion-conductive-polyelectrolyte film and said hydrogen ion conductivity poly membrane, The anode side

conductivity separator in which a gas passageway for supplying fuel gas to said anode was formed, And it is a polyelectrolyte type fuel cell possessing the cathode side conductivity separator in which a gas passageway for supplying oxidant gas to said cathode was formed, It consists of a metal plate which has arranged an oxide part of at least one or more sorts of precious metals which can be chosen from a group which becomes said anode side or at least one surface of the cathode side conductivity separator from Au, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, and Pt, or said precious metals.

[0010]At this time, it is desirable on the surface of the anode side conductivity separator or the cathode side conductivity separator to have covered a portion except having arranged an oxide part of the precious metals or said precious metals with a corrosion-resistant tunic.

[0011]It is effective that thickness of an oxide part of the precious metals formed in the surface of said anode side conductivity separator or said cathode side conductivity separator or said precious metals is not less than 30Å 500Å or less.

[0012]

[Embodiment of the Invention]Fundamentally, the thickness of Au excellent in corrosion resistance, platinum group elements, or a conductive precious-metals oxide part is not less than 30Å 5000Å or less, and the separator board of this invention comprises a metal plate especially formed at not less than 30Å 500Å or less desirably. And this metal plate has the rib thru/or slot for forming a gas passageway by press working of sheet metal etc.

[0013]The desirable separator board of this invention comprises:

The processed metal plate of the above which has the rib thru/or slot for drawing fuel gas or oxidant gas on the surface facing an electrode.

Combination with the insulating sheet which has the elasticity committed as a gasket.

The aforementioned insulation sheet works as a gasket which prevents fuel gas or oxidant gas from forming the gas passageway which leads fuel gas or oxidant gas to the discharge side from the supply side in cooperation with the rib of said metal plate thru/or a slot, and leaking outside from said gas passageway.

[0014]The metal plate which can form easily the rib thru/or slot which is excellent in the conductivity of stainless steel, aluminum, titanium, etc., and serves as a gas stream passage by press working of sheet metal etc. as a metal plate which forms a conductive compound tunic is used.

[0015]In order to form the tunic which consists of the aforementioned precious metals, it is preferred to use rf sputtering technique. However, it can also form by chemical vapor deposition, the plating method, etc.

[0016]the method of targeting a precious-metals oxide as a method of forming said conductive precious-metals oxide tunic and precious metal elements -- a target -- the sputtering technique under the atmosphere which carries out and contains oxygen is preferred respectively.

[0017]Above-mentioned precious metal elements or conductive precious-metals oxide part is arranged to island shape on the surface of a metal plate in other modes. In this case, into the portion in which the conductive compound tunic of the metal plate is not formed, it is preferred that the corrosion-resistant tunic is formed. Each area of the portion covered to this island shape is at least 50 Å x 50 Å, and, as for the rate that that whole coating part occupies, it is preferred that it is not less than 30% in surface ratio.

[0018]Next, the example of composition of the fuel cell by this invention is explained with reference to

drawing 1 - drawing 5. It is for structural drawing used here understanding easily, and the relative size or physical relationship of each element are not necessarily exact.

[0019]Drawing 1 is a sectional view showing the important section of a fuel cell layered product typically, drawing 2 is a top view of the anode side separator board, and drawing 3 is a top view of the cathode side separator board.

[0020]10 expresses the electrode-electrolyte membrane zygote (henceforth MEA) which consists of the anode 12 joined to the solid-electrolyte membrane 11 by the both sides, the cathode 13, the gaskets 14 and 15 arranged on these peripheries, etc. The anode side separator board 21 and the cathode side separator board 31 are arranged at the outside of this MEA. Above MEA10 and the separator boards 21 and 31 constitute a single cell, and it laminates so that two or more these single cells may be connected to series. The conductive metallic mesh 16 and the gasket 17 are inserted among the separator boards 21 and 31 every two cells, and the cooling unit for letting cooling water pass consists of this example.

[0021]The anode side separator board 21 pastes together and constitutes the insulation sheet 27 shown in the metal plate 22 shown in drawing 4, and drawing 5. The metal plate 22 has in the center the arrangement of two or more ribs 23 which while counters an anode and project in the main table side side by press working of sheet metal, and, right and left, it has the openings 24a, 25a, and 26a for fluid introducing, and the openings 24b, 25b, and 26b for fluid discharge. On the other hand, the insulation sheet 27 is what carried out stamping of the sheet and produced it, While forming the slot 28 which leads a fluid, i.e., fuel gas, to the opening 24b for fluid discharge from the opening 24a for fluid introducing by pasting together to the field which has the rib 23 of the metal plate 22, When it is made to stick to an anode, it functions as a gasket which prevents fuel gas from leaking outside from the aforementioned slot 28, and prevents the fluid which passes along the openings 25a and 25b and the openings 26a and 26b further from leaking outside.

[0022]Two slot 23' by which the slot 28 formed in the surface of the separator board 21 is formed in the both sides of the rib 23 of the combination of the rib 23 of the metal plate 22 and the rib piece 29 of the sheet 27 makes fuel gas circulate.

[0023]As the cathode side separator board 31 is shown in drawing 3, it has in the center the arrangement of two or more ribs 33 which while counters a cathode by press working of sheet metal, and project in the main table side side, The metal plate 32 which has the openings 34a, 35a, and 36a for fluid introducing and the openings 34b, 35b, and 36b for fluid discharge, and the insulation sheet 37 pasted together to the field which has the rib 33 are consisted of by right and left. The slot 38 which leads a fluid, i.e., oxidant gas, to the opening 36b for fluid derivation from the opening 36a for fluid introducing is formed in the cathode of this cathode side separator board 31, and the surface which counters. And the sheet 37 functions as a gasket which prevents the fluid which passes along the openings 34a and 35a and the openings 34b and 35b from leaking outside while preventing oxidant gas from leaking outside from the aforementioned slot 38.

[0024]Four slot 33' by which the aforementioned slot 38 is formed between the ribs 33 of the combination of the rib 33 of the metal plate 32 and the rib piece 39 of the sheet 37 makes oxidant gas circulate.

[0025]Thus, if a separator board is constituted combining the insulation sheet which carried out stamping to the metal plate which formed two or more ribs by press working of sheet metal, the size of the slot for fluid

channels is changeable only by changing the shape of an insulation sheet.

[0026]The cross-section area of the channel formed in the above-mentioned example between the ribs 33 which are the gas passageways which stand in a row into the slot 38 of the cathode side separator board 31 is 3 times the cross-section area of the channel formed between the ribs 23 which are the gas passageways which stand in a row into the slot 28 of the anode side separator board 21. Therefore, the rate of flow of oxidant gas can be made larger than that of fuel gas.

[0027]Although the anode side conductive separator plate and the cathode side conductive separator plate were respectively produced independently in the upper example, The anode side conductive separator plate and the cathode side conductive separator plate comprise a separator board of one sheet, the field side of one of these is the anode side conductive separator plate, and the field side of another side can also have composition which is the cathode side conductive separator plate.

[0028]

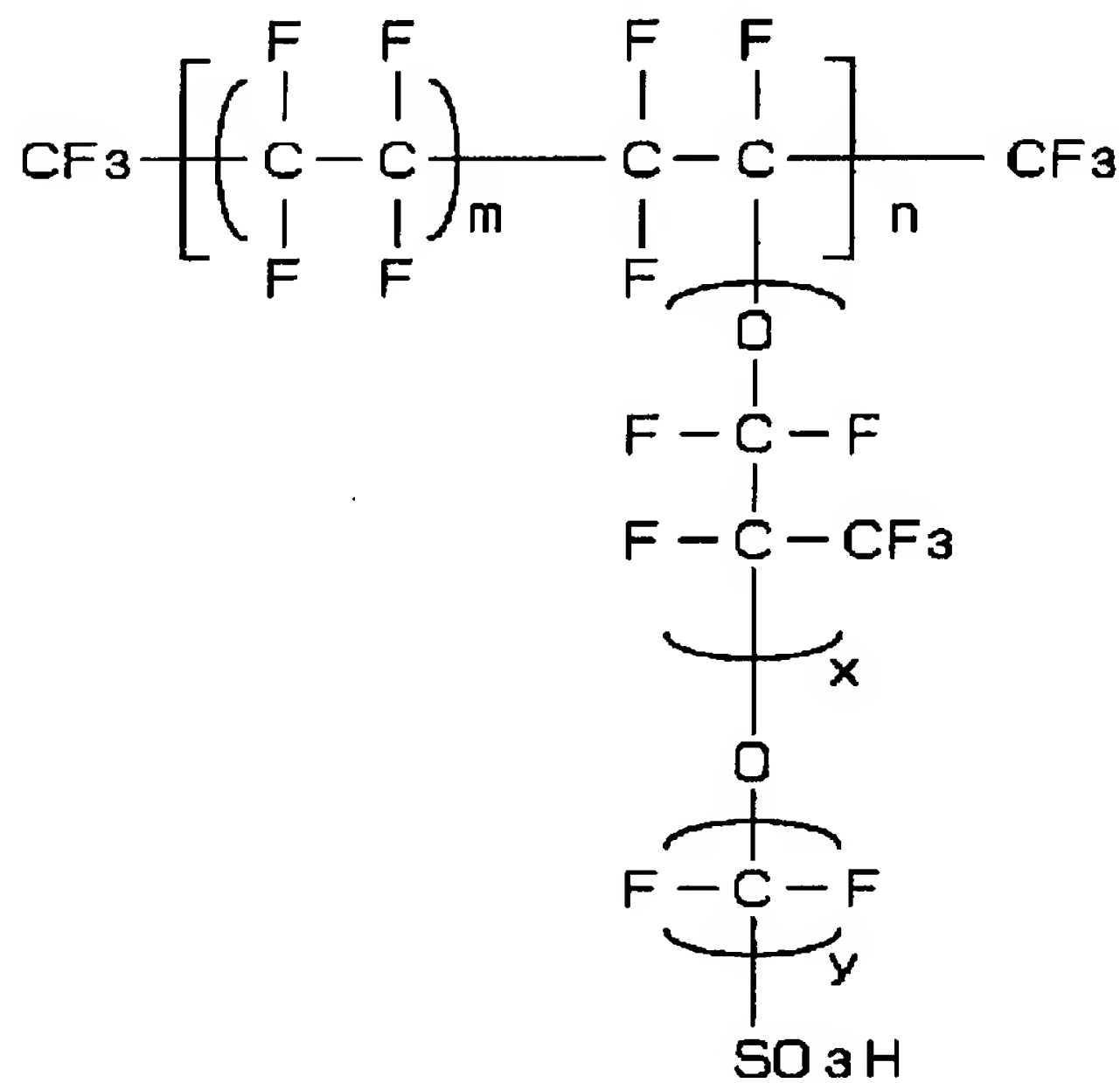
[Example]Hereafter, the example of this invention is described, referring to drawings.

[0029](Example 1) The electrode catalyst which supported the platinum particle with a mean particle diameter of about 30 Å 25% of the weight to acetylene black was prepared. The ethyl alcohol dispersion liquid of perfluorocarbon-sulfonic-acid powder were mixed to the isopropanol dispersion liquid of this catalyst powder, and it was made them at paste state. With screen printing, this paste was printed to one field of the 250-micrometer-thick carbon nonwoven fabric, and the electrode catalyst layer was formed. The amount of platinum contained in the obtained catalyst bed adjusted the quantity of 0.5-mg/cm^2 and perfluorocarbon sulfonic acid so that it might become $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$. In this way, the anode and cathode of the same composition were produced by forming a catalyst bed in a carbon nonwoven fabric.

[0030]These electrodes were joined to both sides of the central part of the proton conductivity polymer electrolyte membrane which has a somewhat larger area than an electrode with the hotpress so that a catalyst bed might touch the electrolyte membrane side, and the electrode / electrolyte zygote (MEA) was produced. The proton conductivity polymer electrolyte membrane used here thin-film-izes $x=1$, $y=2$, $m=5-13.5$, and perfluorocarbon sulfonic acid that is $n \times 1000$ in thickness of 25 micrometers in a following formula. The perfluorocarbon sulfonic acid mixed by the catalyst bed is the same compound as said electrolyte membrane.

[0031]

[Formula 1]



[0032]Next, the manufacturing method of a conductive separator plate is shown. As shown in drawing 3, the rib 23 about 2.8 mm in width and about 1 mm in height was formed in the field of 10 cm x 9 cm of center sections of stainless steel SUS316 0.3-mm-thick board by press working of sheet metal in a 5.6-mm pitch. Subsequently, Au was formed in this surface by the rf magnetron sputtering method at a thickness of 0.2 micrometer. It is satisfactory even if it uses DC sputter device. Au metal plate was used for the target. Argon atmosphere and the rf power 300W made the film formation condition the temperature requirement for 200 ** from un-heating, and membrane formation time carried out substrate temperature for 85 minutes. Before the aforementioned film production, the substrate was cleaned by the reverse sputtering method and removed the surface natural oxidation film (also in the following examples, it is the same).

[0033]Various kinds of precious-metal-elements tunics were formed similarly. The film formation condition of these precious-metal-elements tunics is shown in Table 1, respectively. All targets used the corresponding precious-metal-elements board.

[0034]

[Table 1]

貴金屬元素	膜厚(A)	抵抗率(μΩ・cm)
Au	200	3～50
Ru	200	8～150
Rh	190	7～100
Pd	190	12～200
Os	180	11～180
Ir	200	8～130
Pt	200	12～200

成膜条件 基板温度 200℃ Ar=20sccm
 プラズマパワー 300W 成膜時間 2min

[0035]The openings 24a, 25a, and 26a for fluid introducing and the openings 24b, 25b, and 26b for fluid discharge were formed in the metal substrate 22 which consists of stainless steel which formed the precious-metal-elements tunic as mentioned above. Subsequently, the insulation sheet 27 made of phenol resin with a thickness of about 1 mm shown in drawing 5 was pasted together to the field in which said precious-metal-elements tunic of the metal substrate was formed, and the anode side separator board 21 was produced. To the processed metal substrate 32, similarly The openings 34a, 35a, and 36a for fluid introducing, and the opening 34b for fluid discharge, The insulation sheet 37 made of phenol resin about 1 mm thick was pasted together to the field which formed 35b and 36b and formed said precious-metal-elements tunic, and the cathode side separator board 31 was produced.

[0036]50 cells were laminated combining these separator boards to above MEA, and this lamination cell was concluded by the pressure of 20 kgf/cm^2 by the end plate and conclusion rod made from stainless steel via the collecting electrode plate and the electric insulating plate. Since gas will leak and the contact resistance of conductive members will also become large if this bonding pressure power is too small, battery capacity becomes low. Since an electrode will be damaged or a separator board will change if bonding pressure power is too large, it is important to change a bonding pressure according to the design of a gas distribution groove.

[0037]The portion which needs gas seals, such as a gasket, MEA and a separator board, a separator board, a gasket, a separator board, secured sealing nature by applying silicone grease thinly, without reducing conductivity not much.

[0038]Here, the precious metals are an expensive material. Therefore, for low-cost-izing of a fuel cell, it is required for the thickness of a precious-metal-elements tunic to be small. Then, the thickness dependency of the contact resistance value was examined about Au coating. The result is shown in drawing 6. The stainless steel disk with a thickness [in which the precious-metals tunic was formed to both sides] of 5 mm was inserted with carbon paper from both directions, and measurement was performed by carrying out the seal of approval of the pressure by an air cylinder. As a comparative example, the contact resistance value of only the stainless steel disk which does not form the precious-metal-elements tunic was also shown.

[0039]The contact resistance value decreased with the increase in thickness. In order to use it as a separator of a fuel cell, in the pressure of 20 kgf/cm^2 , it is required for a contact resistance value to be below $10 \text{ m}\Omega \text{ and cm}^2$. This condition can be fulfilled when thickness is not less than 30A. On the other hand, in not less than 500A of thickness, the contact resistance value was converged on about 1 constant value, and the fall of the contact resistance value was not accepted in the thickness beyond this. Therefore, considering cost, not less than 30A 5000A or less is considered that are desirable and not less than 30A 500A or less is suitable.

[0040]In this example, the precious-metal-elements tunic of 200 A of thickness by Au was formed. Here, the performance was compared by making into a comparative example the fuel cell using the separator board which consists of stainless steel SUS316 board which does not carry out a surface treatment. The fuel cell of the example and the comparative example was held at 85 **, and the air which humidified and warmed the hydrogen gas humidified and warmed so that it might become the 83 ** dew point at the anode side so that it might become the 78 ** dew point again at the cathode side was supplied, respectively. As a

result, when [no-load] not outputting current outside, the open circuit voltage of 50V was shown. The continuation power generation examination was done for these cells on condition of 80% of fuel utilization rate, 40% of ratio-of-oxygen-utilization, and current density 0.5 A/cm², and the temporal change of output characteristics was shown in drawing 6. As a result, the cell of Example 1 maintained about 1200 W (25V-48A) cell output over 8000 hours or more to the output of the cell of the comparative example 1 declining with the passage of time.

[0041]On the same operating condition as the above, the cell output when the first stage (10 hours after a start up) and operation time passed for 8000 hours was investigated about the cell using the metal separator board which has other precious-metal-elements tunics. The result is shown in Table 2.

[0042]

[Table 2]

貴金屬元素 被膜	出力(W)	
	初期	8000時間
Au	1290	1270
Ru	1250	1210
Rh	1270	1240
Pd	1240	1210
Os	1240	1200
Ir	1260	1220
Pt	1250	1230

[0043]Although this example showed the case where gas distribution grooves were two or more parallel straight lines, Various modification, such as structure which provide two or more bends in the middle of the gas distribution groove which connects the gas discharge side opening from the gas introduction side opening, or connects the manifold hole of a center section and an outside manifold hole with it like the husks of a snail in a spiral gas distribution groove, is possible.

[0044]In this example, although SUS316 was used as a metal substrate of a separator board, other stainless steel, aluminum, Ti, etc. can be used.

[0045](Example 2) In this example, the precious-metal-elements tunic was formed on the metal substrate of a separator board at island shape. Except for the point which made membrane formation time 0.2 to 1 minute, it is the same conditions as Example 1, and the precious-metal-elements tunic 2 of island shape was produced on the metal substrate 1. The area of each precious-metal-elements tunic 2 of the aforementioned island shape is 0.04mm², and the percentage that these whole occupies is 50% in surface ratio. In what was produced as mentioned above, it is usable as a conductive separator plate also with this state. However, it heat-treated at 250 ** in the air further for about 1 hour. As a result, the corrosion-resistant tunic 4 which the portion which is not covered with the precious-metal-elements tunic of island shape becomes from a metallic oxide grew. For example, when aluminum is used as a metal substrate and aluminum oxide coating uses Ti as a metal substrate, a titanium oxide film grows as a corrosion-resistant tunic, respectively. When stainless steel is used as a metal substrate, a chrome oxide tunic grows as a

corrosion-resistant tunic by performing chemical treatments, such as nitric acid. The chemical resistance of the metal substrate of a separator board improves substantially by these corrosion-resistant tunics.

[0046]Use for a separator board the metal substrate which carried out the surface treatment as mentioned above, and the same fuel cell as Example 1 is assembled, The hydrogen gas humidified and warmed so that a fuel cell might be held at 85 ** and it might become the 83 ** dew point as well as Example 1 at the anode side, The air humidified and warmed was supplied, respectively so that it might become the 78 ** dew point at the cathode side, and the continuation power generation examination was done on condition of 80% of fuel utilization rate, 40% of ratio-of-oxygen-utilization, and current density 0.5 A/cm². The relation of the kind of a metal substrate, a precious-metal-elements tunic, and corrosion-resistant tunic and a cell output when the first stage (10 hours after a start up) and operation time pass for 8000 hours is shown in Table 3. By introducing a corrosion-resistant tunic, it became possible to make aging of output voltage small.

[0047]

[Table 3]

島状貴金属 元素被膜	金属 セパレータ	耐食性 被膜	出力(W)	
			初期	8000時間
Au	SUS316	Cr ₂ O ₃	1200	1170
	Ti	TiO ₂	1195	1160
Ru	SUS316	Cr ₂ O ₃	1160	1115
	Ti	TiO ₂	1155	1110
Rh	SUS316	Cr ₂ O ₃	1180	1150
Pd	SUS316	Cr ₂ O ₃	1150	1120
Os	SUS316	Cr ₂ O ₃	1145	1110
Ir	SUS316	Cr ₂ O ₃	1165	1125
Pt	SUS316	Cr ₂ O ₃	1170	1140
	Ti	Cr ₂ O ₃	1165	1135

[0048](Example 3) This example carried out the precious-metal-elements tunic similarly in the composition of Example 1 except having used the oxide of conductive precious metal elements. The manufacturing method of the conductive precious-metals oxide tunic was shown in Table 4. In order to form an oxide, it formed by the reactive sputtering method which used the mixed gas of Ar and O₂.

[0049]

[Table 4]

導電性貴金屬 酸化物	膜厚(Å)	抵抗率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
RuO ₂	300	40~400
RhO ₂	300	85~900
OsO ₂	300	60~600
IrO ₂	300	50~500

成膜条件 基板温度 200℃ Ar/O₂=20/10sccm
プラズマパワー 300W 成膜時間 10min

[0050]On the same operating condition as Example 1, the cell output when the first stage (10 hours after a start up) and operation time passed for 8000 hours was investigated about the cell using the metal separator board which has a conductive precious-metals oxide tunic. The result is shown in Table 5.

[0051]

[Table 5]

導電性貴金屬 酸化物	出力(W)	
	初期	8000時間
RuO ₂	1180	1150
RhO ₂	1145	1110
OsO ₂	1160	1115
IrO ₂	1165	1135

[0052](Example 4) This example carried out the island-shape precious-metal-elements tunic similarly in the composition of Example 2 except having used the island-shape conductivity precious-metals oxide. The manufacturing method of the conductive precious-metals oxide tunic was performed like Example 3 except for membrane formation time being 2 minutes.

[0053]On the same operating condition as Example 2, the cell output when the first stage (10 hours after a start up) and operation time passed for 8000 hours was investigated about the cell using the metal separator board which has a conductive precious-metals oxide tunic. The result is shown in Table 6.

[0054]

[Table 6]

導電性貴金屬 酸化物	出力(W)	
	初期	8000時間
RuO ₂	1120	1090
RhO ₂	1085	1050
OsO ₂	1100	1065
IrO ₂	1105	1075

[0055]

[Effect of the Invention]As mentioned above, by this invention, the cutting construction method of the conventional carbon plate is replaced as a separator board, and it can use without cutting metallic materials, such as stainless steel.

Therefore, cost reduction large at the time of mass production can be planned.

Since a separator board can be made much more thin, it contributes to miniaturization of a layer built cell. In order that the corrosion resistance of a metal substrate may improve by forming a precious-metal-elements tunic or a conductive precious-metals oxide tunic on the metal substrate of a separator board, the output stability in the long term drive of a fuel cell can be improved. In order that not less than 30A 5000A or less, and not less than 30A desirable 500A or less and very thin thickness may accumulate and the thickness of a precious-metal-elements tunic or a conductive precious-metals oxide tunic may be alike, low-cost-izing is possible.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]The sectional view which expresses typically the important section of the fuel cell in the example of this invention

[Drawing 2]The top view of the anode side separator board of the fuel cell

[Drawing 3]The top view of the cathode side separator board of the fuel cell

[Drawing 4]The top view of the metal plate which constitutes the anode side separator board

[Drawing 5]The top view of the insulation sheet which constitutes the anode side separator board

[Drawing 6]The figure showing the thickness of a precious-metal-elements tunic, and the relation of a contact resistance value

[Drawing 7]The figure showing the output characteristics of the fuel cell of Example 1 of this invention, and a comparative example

[Description of Notations]

1 Metal plate

2 A precious-metal-elements tunic or a conductive precious-metals oxide tunic

3 A corrosion-resistant tunic

10 MEA

11 Solid-electrolyte membrane

12 Anode

13 Cathode

14, 15, and 17 Gasket

16 Metallic mesh

21 Anode side separator board

22 and 32 Metal plate

23 and 33 Rib

24a, 25a, 26a, 34a, 35a, and 36a Opening for fluid introducing

24b, 25b, 26b, 34b, 35b, and 36b Opening for fluid discharge

27, 37 insulation sheets

28 and 38 Slot

29, 39 rib pieces

31 Cathode side separator board

[Translation done.]

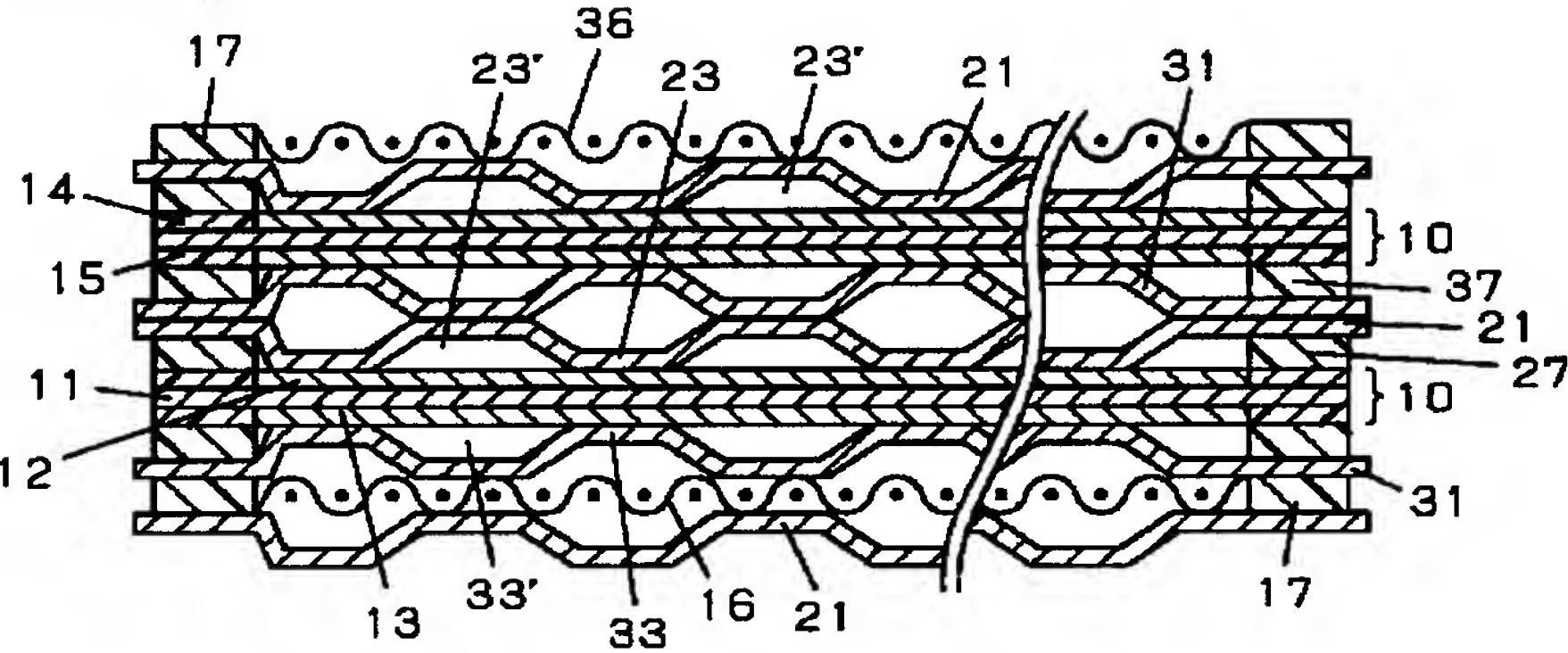
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

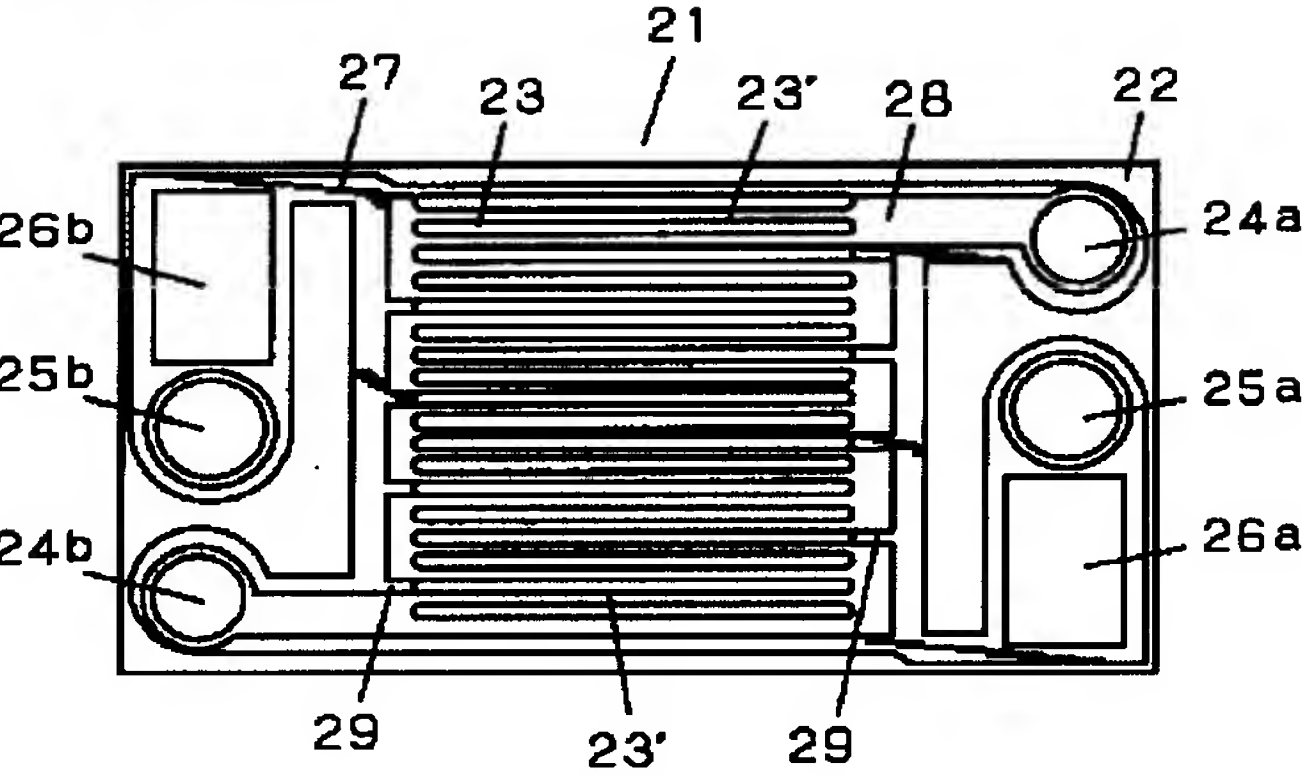
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

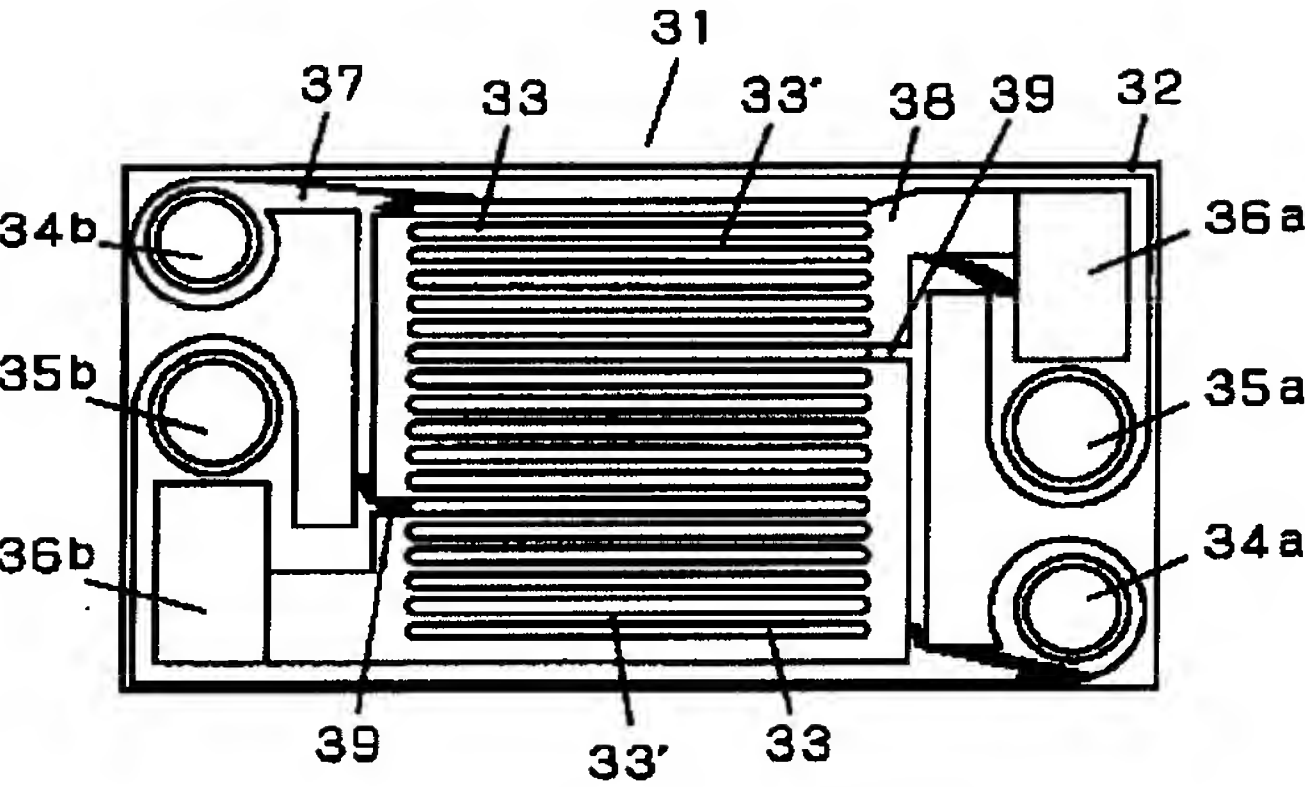
[Drawing 1]



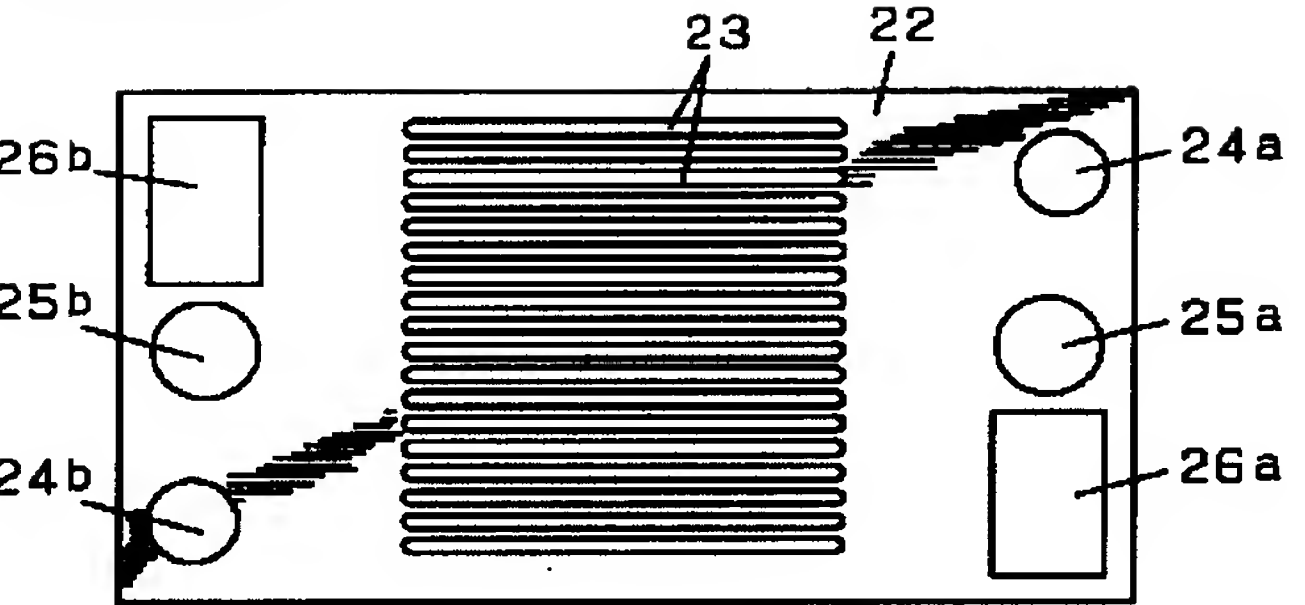
[Drawing 2]



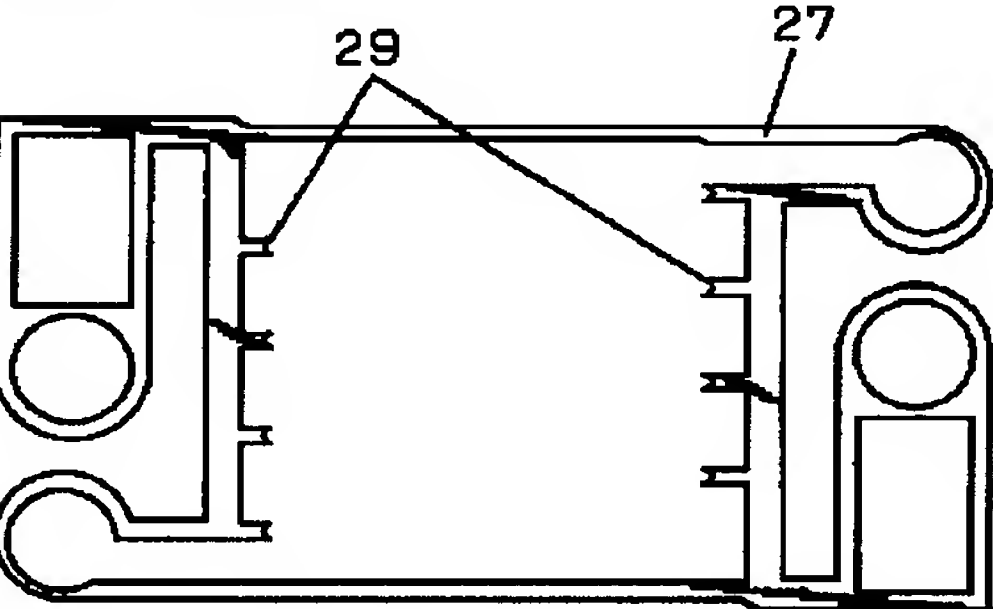
[Drawing 3]



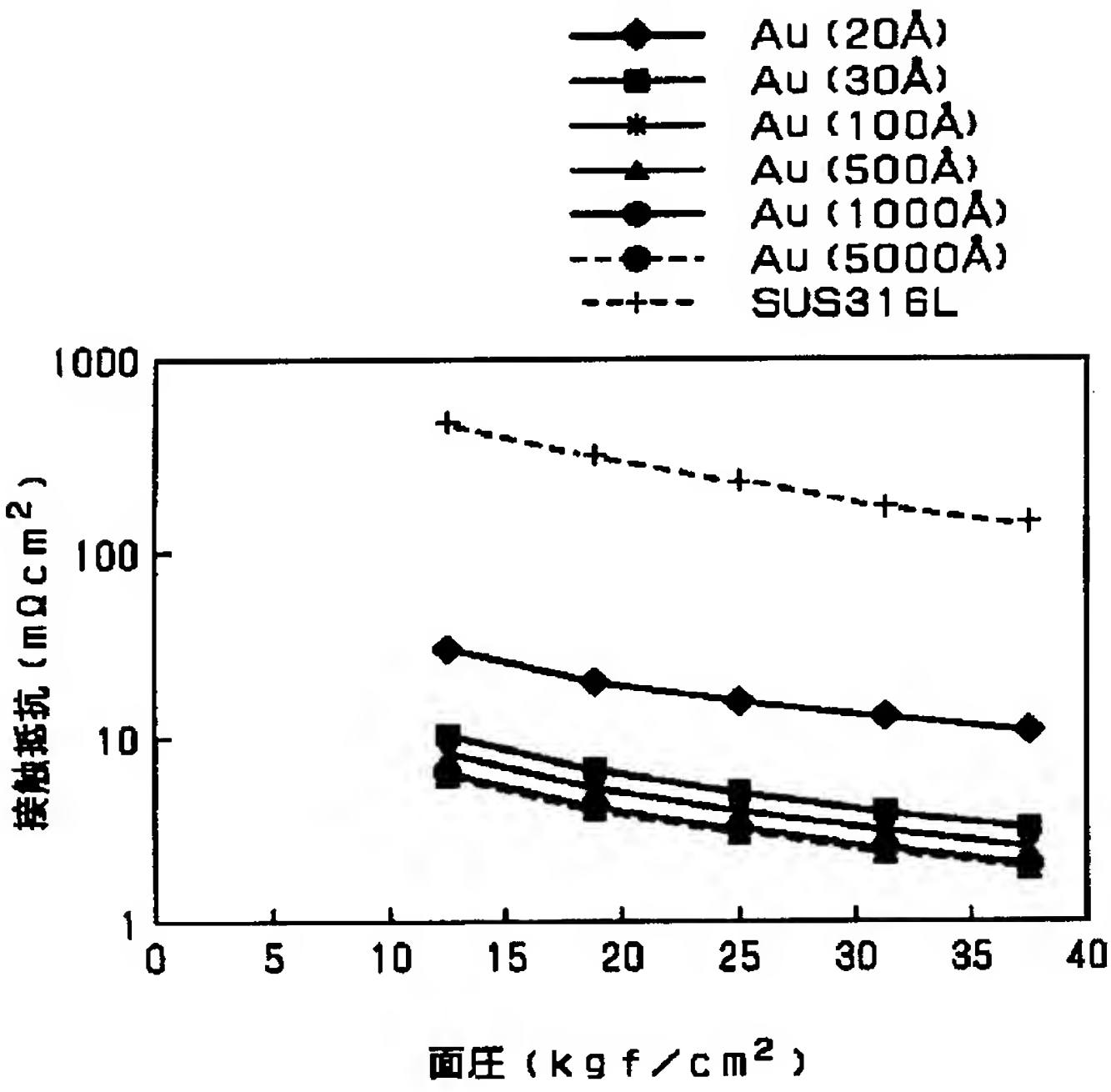
[Drawing 4]



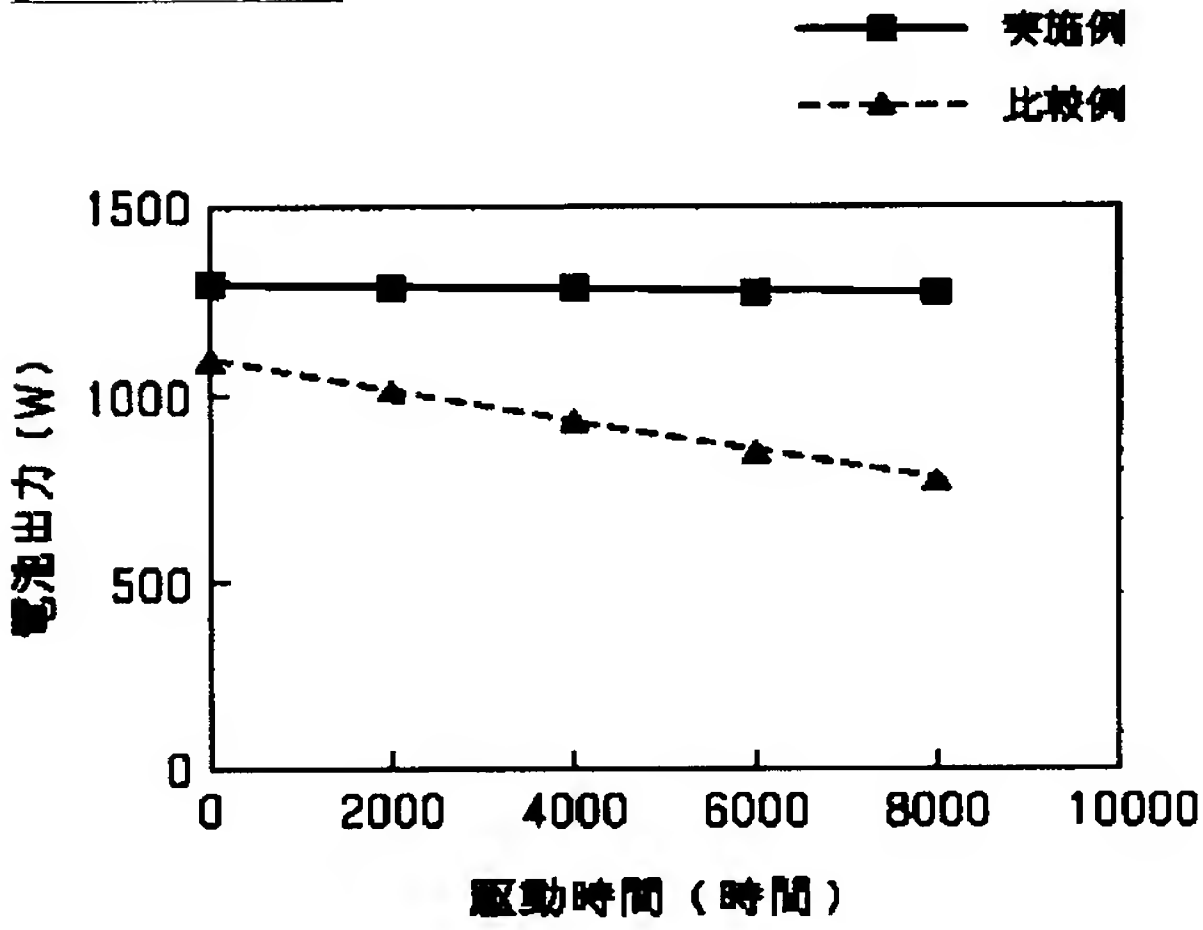
[Drawing 5]



[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-297777

(P2001-297777A)

(43)公開日 平成13年10月26日(2001.10.26)

(51)Int.Cl.⁷

H 0 1 M 8/02
8/10

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02
8/10

テームコード*(参考)

B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-111750(P2000-111750)

(22)出願日 平成12年4月13日(2000.4.13)

(71)出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72)発明者 藤井 覚

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 羽藤 一仁

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74)代理人 100097445

弁理士 岩橋 文雄 (外2名)

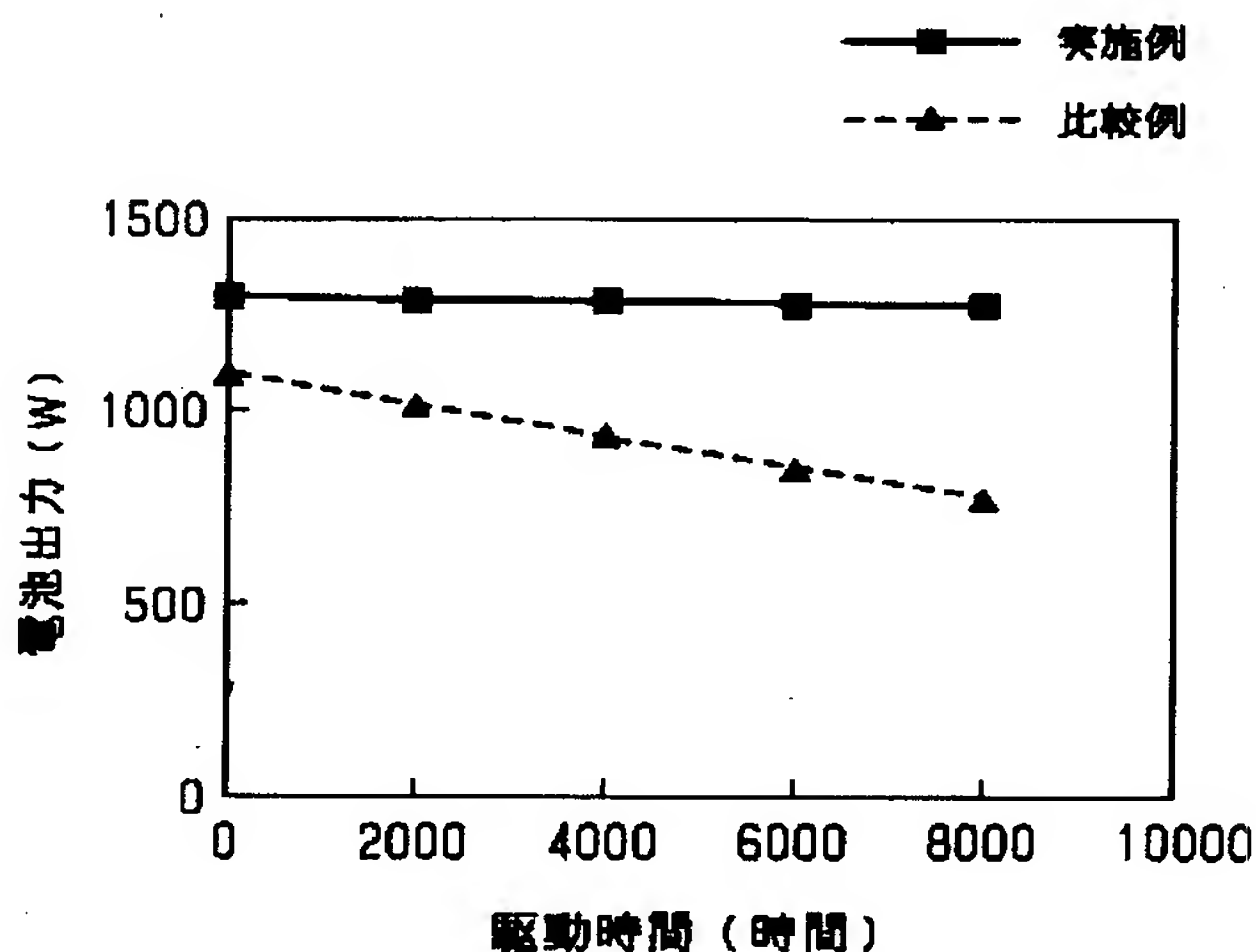
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高分子電解質型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 固体高分子型の燃料電池の構成要素であるセパレーター板は、従来、カーボン板を用い、この表面部分を切削加工して、ガス流通路を形成していた。この方法では、カーボン板の材料コストと共に、これを切削するためのコストを引き下げることが困難であった。これに替わり、金属板を用いる方法が考えられるが、金属板を用いる方法では、金属板が高温で酸化性の雰囲気曝されるため、長期間使用すると、金属板の腐食や溶解が起こり、電池の発電効率が次第に低下するという課題があった。

【解決手段】 セパレータを構成する金属薄板上に、膜厚が30以上500Å以下の貴金属または貴金属の導電部分を形成する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子膜を挟む位置に配置したアノードおよびカソードに、前記アノードに燃料ガスを供給するためのガス流路を形成したアノード側導電性セパレータ、および前記カソードに酸化剤ガスを供給するためのガス流路を形成したカソード側導電性セパレータを具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記アノード側またはカソード側導電性セパレータの少なくとも一方は、表面に、Au、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtからなる群より選べれる少なくとも 1 種以上の貴金属もしくは前記貴金属の酸化物部分を配置した金属板からなることを特徴とする高分子電解質型燃料電池。

【請求項 2】アノード側導電性セパレータまたはカソード側導電性セパレータの表面で、貴金属もしくは前記貴金属の酸化物部分を配置した以外の部分を、耐食性被膜で被覆したことを特徴とする請求項 1 記載の高分子電解質型燃料電池。

【請求項 3】前記アノード側導電性セパレータまたは前記カソード側導電性セパレータの表面に形成した貴金属もしくは前記貴金属の酸化物部分の厚さが、30 Å以上500 Å以下であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載の高分子電解質型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポータブル電源、電気自動車用電源、家庭内コージェネレーションシステム等に使用される固体高分子電解質型燃料電池システム、特に燃料電池のセパレータの耐久性の改良および低コスト化に関する。

【0002】

【従来の技術】高分子電解質を用いた燃料電池は、水素を含有する燃料ガスと空気など酸素を含有する酸化剤ガスとを電気化学的に反応させることにより、電力と熱とを同時に発生させるものである。この燃料電池は、基本的には、水素イオンを選択的に輸送する高分子電解質膜、および高分子電解質膜の両面に形成された一対の電極、すなわちアノードとカソードから構成される。前記の電極は、通常、白金族金属触媒を担持したカーボン粉末を主成分とし、高分子電解質膜の表面に形成される触媒層およびこの触媒層の外面に形成される、通気性と電子伝導性を併せ持つ拡散層からなる。

【0003】さらに、電極に供給される燃料ガスおよび酸化剤ガスが外にリークしたり、二種類のガスが互いに混合しないように、電極の周囲には高分子電解質膜を挟んでガスシール材やガスケットが配置される。これらのシール材やガスケットは、電極及び高分子電解質膜と一体化してあらかじめ組み立てられる。これをMEA（電極電解質膜接合体）と呼ぶ。MEAの外側には、これを機械的に固定するとともに、隣接したMEAを互いに電

氣的に直列に、場合によっては並列に、接続するための導電性のセパレータ板が配置される。セパレータ板のMEAと接触する部分には、電極面に反応ガスを供給し、生成ガスや余剰ガスを運び去るためのガス流路が形成される。ガス流路は、セパレータ板と別に設けることもできるが、セパレータ板の表面に溝を設けてガス流路とする方式が一般的である。

【0004】これらの溝に燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するためには、燃料ガスおよび酸化剤ガスをそれぞれ供給する配管を、使用するセパレータ板の枚数に岐し、その岐先を直接セパレータ板の溝につなぐ配管治具が必要となる。この治具をマニホールドと呼び、上記のような燃料ガスおよび酸化剤ガスの供給配管から直接つなぎ込むタイプを外部マニホールドと呼ぶ。このマニホールドには、構造をより簡単にした内部マニホールドと呼ぶ形式のものがある。内部マニホールドとは、ガス流路を形成したセパレータ板に、貫通した孔を設け、ガス流路の出入り口をこの孔まで通し、この孔から直接燃料ガスおよび酸化剤ガスを供給するものである。

【0005】燃料電池は、運転中に発熱するので、電池を良好な温度状態に維持するために、冷却水等で冷却する必要がある。通常、1～3セル毎に、冷却水を流す冷却部が設けられる。冷却部をセパレータ板とセパレータ板との間に挿入する形式と、セパレータ板の背面に冷却水流路を設けて冷却部とする形式とがあり、後者が多く利用される。これらのMEAとセパレータ板および冷却部を交互に重ねて10～200セル積層し、その積層体を集電板と絶縁板を介して端板で挟み、締結ボルトで両端から固定するのが一般的な積層電池の構造である。このような固体高分子電解質型燃料電池では、セパレータ板は導電性が高く、かつ燃料ガスおよび酸化剤ガスに対して気密性が高く、さらに水素／酸素を酸化還元する際の反応に対して高い耐食性を持つ必要がある。このような理由から、従来のセパレータ板は、通常グラッシーカーボンや膨張黒鉛などのカーボン材料で構成され、ガス流路もその表面の切削や、膨張黒鉛の場合は型による成型により、作製されていた。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】従来のカーボン板の切削による方法では、カーボン板の材料コストと共に、これを切削するためのコストを引き下げることが困難であった。また、膨張黒鉛を用いた方法も材料コストが高く、これが実用化のための障害と考えられている。近年、従来より使用されたカーボン材料に代えて、ステンレス鋼などの金属板を用いる試みが行われている。

【0007】しかし、上述の金属板を用いる方法では、金属板が高温においてpH2～3程度の酸化性の雰囲気

すると、溶解した金属イオンが高分子電解質膜に拡散し、これが高分子電解質膜のイオン交換サイトにトラップされ、結果的に高分子電解質自身のイオン伝導性が低下する。これらの原因により、金属板をそのままセパレータ板に使用し、電池を長期間運転すると、発電効率が次第に低下するという問題があった。

【0008】本発明は、燃料電池に使用されるセパレータ板を改良して、加工の容易な金属を素材とし、そのガスに露出する表面を酸性雰囲気中に曝されても化学的不活性を維持するものとして、腐食と溶解が抑制されかつ良好な導電性を有するセパレータ板を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】以上の課題を解決するため本発明の高分子電解質型燃料電池は、水素イオン伝導性高分子電解質膜、前記水素イオン伝導性高分子膜を挟む位置に配置したアノードおよびカソード、前記アノードに燃料ガスを供給するためのガス流路を形成したアノード側導電性セパレータ、および前記カソードに酸化剤ガスを供給するためのガス流路を形成したカソード側導電性セパレータを具備した高分子電解質型燃料電池であって、前記アノード側またはカソード側導電性セパレータの少なくとも一方の表面に、Au、Ru、Rh、Pd、Os、IrおよびPtからなる群より選べれる少なくとも1種以上の貴金属もしくは前記貴金属の酸化物部分を配置した金属板からなることを特徴とする。

【0010】このとき、アノード側導電性セパレータまたはカソード側導電性セパレータの表面で、貴金属もしくは前記貴金属の酸化物部分を配置した以外の部分を、耐食性被膜で被覆したことが望ましい。

【0011】また、前記アノード側導電性セパレータまたは前記カソード側導電性セパレータの表面に形成した貴金属もしくは前記貴金属の酸化物部分の厚さが、30 Å以上500 Å以下であることが有効である。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明のセパレータ板は、基本的には、耐食性に優れたAuまたは白金元素あるいは導電性貴金属酸化物部分の厚さが30 Å以上500 Å以下で、特に望ましくは30 Å以上500 Å以下で形成された金属板から構成される。そして、この金属板は、プレス加工などによりガス流路を形成するためのリブないし溝を有している。

【0013】本発明の好ましいセパレータ板は、燃料ガスまたは酸化剤ガスを導くためのリブないし溝を電極に面する表面に有する前記の加工された金属板と、ガスケットとして働く弾性を有する絶縁性のシートとの組み合わせから構成される。前記の絶縁性シートは、前記金属板のリブないし溝と協同して燃料ガスまたは酸化剤ガスをその供給側から排出側に導くガス流路を形成し、かつ燃料ガスまたは酸化剤ガスが前記ガス流路から外部に漏

れるのを防止するガスケットとして働く。

【0014】導電性化合物被膜を形成する金属板としては、ステンレス鋼、アルミニウム、チタンなどの導電性に優れ、かつプレス加工などによりガス流通路となるリブないし溝を容易に形成できる金属板が用いられる。

【0015】前記の貴金属からなる被膜を形成するには、rfスパッタ法を用いるのが好ましい。しかし、化学蒸着法やめっき法などによって形成することもできる。

【0016】また、前記導電性貴金属酸化物被膜を形成する方法としては、貴金属酸化物をターゲットとする方法や、貴金属元素をターゲットととして酸素を含む雰囲気下でのスパッタ法がそれぞれ好ましい。

【0017】上記の貴金属元素あるいは導電性貴金属酸化物部分は、他の態様においては、金属板の表面に島状に配置する。この場合、金属板の導電性化合物被膜が形成されていない部分には、耐食性被膜が形成されていることが好ましい。この島状に被覆する部分の個々の面積は、少なくとも50オングストローム×50オングストロームであり、その被覆部分全体の占める割合は、面積比で30%以上であることが好ましい。

【0018】次に、本発明による燃料電池の構成例を図1～図5を参照して説明する。ここに用いられた構造図は理解を容易にするためのものであって、各要素の相対的大きさや位置関係は必ずしも正確ではない。

【0019】図1は燃料電池積層体の要部を模式的に示す断面図であり、図2はそのアノード側セパレータ板の平面図、図3はカソード側セパレータ板の平面図である。

【0020】10は固体電解質膜11と、その両面に接合されたアノード12及びカソード13、並びにこれらの周辺部に配されたガスケット14、15などからなる電極-電解質膜接合体（以下、MEAという）を表す。このMEAの外側には、アノード側セパレータ板21及びカソード側セパレータ板31が配置されている。上記のMEA10及びセパレータ板21、31が単セルを構成し、これらの単セルが複数個直列に接続されるように積層されている。この例では、2セル毎にセパレータ板21と31との間に導電性の金属メッシュ16及びガスケット17を挿入して、冷却水を通すための冷却部を構成してある。

【0021】アノード側セパレータ板21は、図4に示す金属板22と図5に示す絶縁性シート27とを貼り合わせて構成したものである。金属板22はプレス加工により、アノードに対向する一方の主表面側に突出する複数のリブ23の配列を中央に有し、左右には流体導入用開口24a、25a、26aと流体排出用開口24b、25b、26bを有する。一方、絶縁性シート27は、シートを打抜き加工して作製したもので、金属板22のリブ23を有する面に貼り合わせるにより、流体導

入用開口 24 a から流体排出用開口 24 b に流体、すなわち燃料ガスを導く溝 28 を形成するとともに、アノードに密着させたとき、前記の溝 28 から燃料ガスが外部に洩れるのを防止し、さらに開口 25 a、25 b、開口 26 a、26 b を通る流体が外部に洩れるのを防止するガスケットとして機能する。

【００２２】セパレータ板２１の表面に形成される溝２８は、金属板２２のリブ２３とシート２７のリブ片２９との組み合わせにより、リブ２３の両側に形成される２つの溝２３'が燃料ガスを流通させることになる。

【0023】カソード側セパレータ板31は、図3に示すように、プレス加工によりカソードに対向する一方の主表面側に突出する複数のリブ33の配列を中央に有し、左右には流体導入用開口34a、35a、36aと流体排出用開口34b、35b、36bを有する金属板32と、そのリブ33を有する面に貼り合わせた絶縁性シート37とから構成されている。このカソード側セパレータ板31のカソードに対向する表面には、流体導入用開口36aから流体導出用開口36bに流体、すなわち酸化剤ガスを導く溝38が形成されている。そして、シート37は、前記の溝38から酸化剤ガスが外部に洩れるのを防止するとともに、開口34a、35a、開口34b、35bを通る流体が外部に洩れるのを防止するガスケットとして機能する。

【００２４】前記の溝３８は、金属板３２のリブ３３とシート３７のリブ片３９との組み合わせにより、リブ３３の間に形成される４つの溝３３'が酸化剤ガスを流通させることとなる。

【0025】このようにプレス加工により複数のリブを形成した金属板と打抜き加工した絶縁性シートとを組み合わせ、セパレータ板を構成すると、絶縁シートの形状を変えるのみで、流体通路用溝の大きさを変えることができる。

【0026】上記の例では、カソード側セパレータ板31の溝38に連なるガス流路であるリブ33の間に形成される流路の断面積は、アノード側セパレータ板21の溝28に連なるガス流路であるリブ23の間に形成される流路の断面積の3倍である。従って、酸化剤ガスの流速を燃料ガスのそれより大きくすることができる。

【0027】上の例では、アノード側導電性セパレータ板およびカソード側導電性セパレータ板は各々独立に作製されたが、アノード側導電性セパレータ板およびカソード側導電性セパレータ板が1枚のセパレータ板で構成され、その一方の面側がアノード側導電性セパレータ板であり、他方の面側がカソード側導電性セパレータ板である構成とすることもできる。

【 0 0 2 8 】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面を参照しながら説明する。

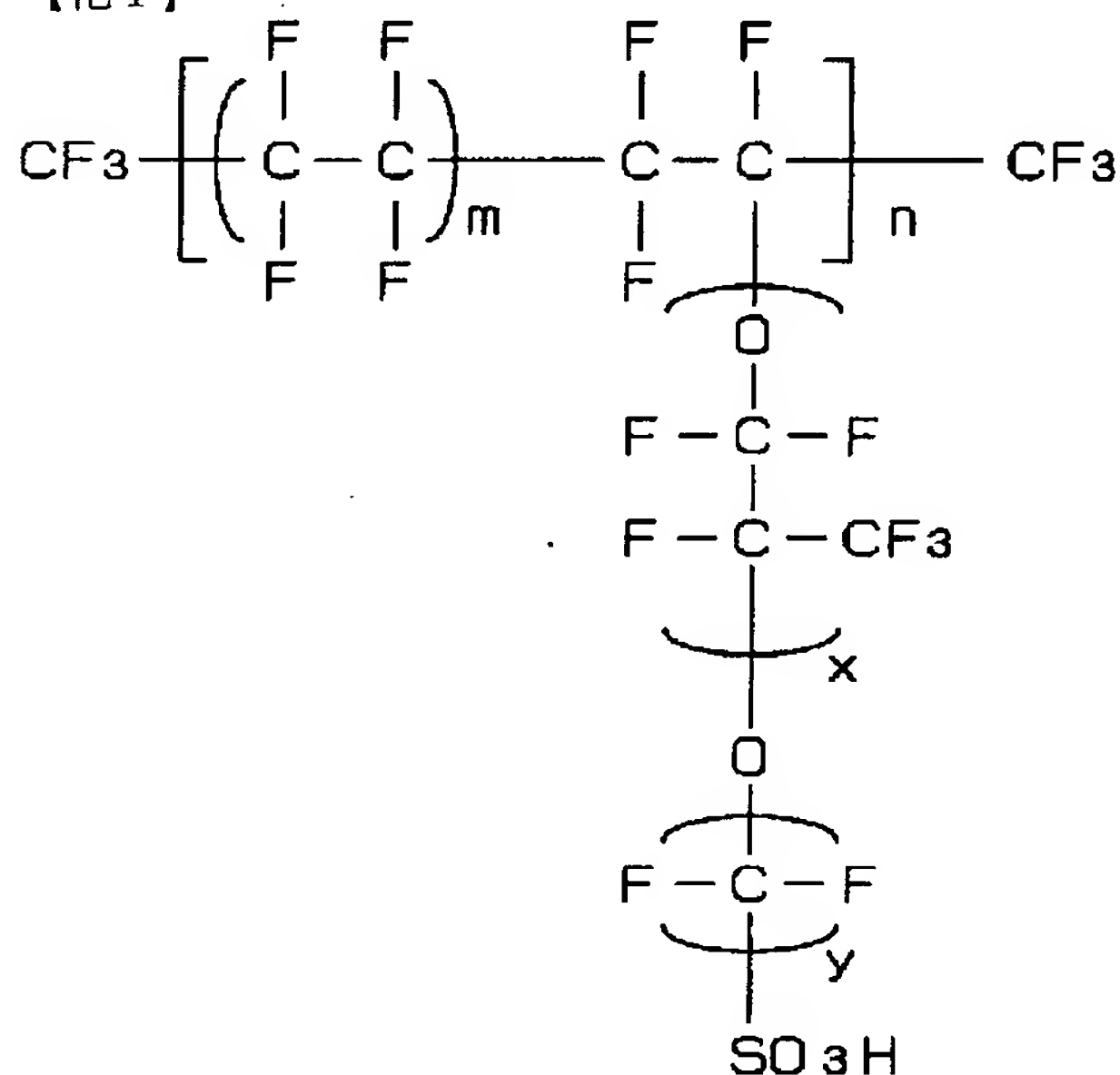
【0029】（実施例1）アセチレンブラックに、平均

粒径約 30 オングストロームの白金粒子を 25 重量%担持した電極触媒を調製した。この触媒粉末のイソプロパノール分散液に、パーフルオロカーボンスルホン酸粉末のエチルアルコール分散液を混合し、ペースト状にした。このペーストをスクリーン印刷法により、厚み 250 μm のカーボン不織布の一方の面に印刷して電極触媒層を形成した。得られた触媒層中に含まれる白金量は 0.5 mg/cm^2 、パーフルオロカーボンスルホン酸の量は 1.2 mg/cm^2 となるよう調整した。こうしてカーボン不織布に触媒層を形成することにより、同じ構成のアノードおよびカソードを作製した。

【0030】これらの電極を、電極より一回り大きい面積を有するプロトン伝導性高分子電解質膜の中心部の両面に、触媒層が電解質膜側に接するようにホットプレスによって接合して、電極／電解質接合体（MEA）を作製した。ここで用いたプロトン伝導性高分子電解質膜は、次式において $x = 1$ 、 $y = 2$ 、 $m = 5 \sim 13$ 、 5 、 $n \approx 1000$ であるパーフルオロカーボンスルホン酸を $25 \mu\text{m}$ の厚みに薄膜化したものである。また、触媒層に混合されたパーフルオロカーボンスルホン酸は、前記電解質膜と同じ化合物である。

【 0 0 3 1 】

【化 1】



【0032】次に、導電性セパレータ板の作製方法を示す。図3に示したように、厚さ0.3mmのステンレス鋼SUS316板の中央部10cm×9cmの領域に、幅約2.8mm、高さ約1mmのリブ23を5.6mmピッチでプレス加工によって形成した。次いで、この表面にAuをrfマグネトロンスパッタ法により、0.2μmの厚さに形成した。DCスパッタ装置を用いても問題はない。ターゲットには、Au金属板を用いた。成膜条件は、アルゴン雰囲気、rfパワー300W、成膜時間は85分、基板温度は非加熱から200℃間での温度

範囲とした。なお、基板は、前記の製膜前に逆スパッタ法によりクリーニングして表面の自然酸化膜を除去した（以下の実施例においても同じ）。

【0033】同様にして各種の貴金属元素被膜を形成した。これらの貴金属元素被膜の成膜条件をそれぞれ表1に示す。なお、ターゲットはすべて対応する貴金属元素板を用いた。

【0034】

【表1】

貴金属元素	膜厚(Å)	抵抗率($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
Au	200	3~50
Ru	200	9~150
Rh	190	7~100
Pd	190	12~200
Os	180	11~180
Ir	200	8~130
Pt	200	12~200

成膜条件 基板温度 200℃ Ar=20sccm
プラズマパワー 300W 成膜時間 2min

【0035】上記のようにして貴金属元素被膜を形成したステンレス鋼からなる金属基板22に、流体導入用開口24a、25a、26aおよび流体排出用開口24b、25b、26bを設けた。次いで、金属基板の前記貴金属元素被膜を形成した面に、図5に示す厚み約1mmのフェノール樹脂製絶縁性シート27を貼り合わせてアノード側セパレータ板21を作製した。同様に処理した金属基板32に、流体導入用開口34a、35a、36aおよび流体排出用開口34b、35b、36bを形成し、前記貴金属元素被膜を形成した面に、厚み約1mmのフェノール樹脂製絶縁性シート37を貼り合わせてカソード側セパレータ板31を作製した。

【0036】これらのセパレータ板を上記のMEAに組み合わせて50セルを積層し、この積層セルを集電板と絶縁板を介し、ステンレス鋼製の端板と締結ロッドで、20kgf/cm²の圧力で締結した。この締結圧力は、小さすぎるとガスがリークし、導電性部材同士の接触抵抗も大きくなるので電池性能が低くなる。また、締結圧力が大きすぎると電極が破損したり、セパレータ板が変形したりするので、ガス流通溝の設計に応じて締結圧を変えることが重要である。

【0037】なお、ガスケットとMEA、セパレータ板とセパレータ板、ガスケットとセパレータ板などのガスシールが必要な部分は、シリコングリースを薄く塗布することによってあまり導電性を低下させずにシール性を確保した。

【0038】ここで、貴金属は高価な材料である。従って、燃料電池の低コスト化のためには、貴金属元素被膜

の膜厚が小さいことが必要である。そこで、Au被膜について、接触抵抗値の膜厚依存性を検討した。その結果を図6に示す。測定は、両面に貴金属被膜を形成した厚さ5mmのステンレス円盤を両方向からカーボンペーパーで挟み、エアーシリンダーで圧力を印可する事により行った。比較例として、貴金属元素被膜を形成していないステンレス円盤のみの接触抵抗値も示した。

【0039】膜厚の増加とともに接触抵抗値は減少した。燃料電池のセパレータとして使用するためには、20kgf/cm²の圧力において、接触抵抗値が10mΩ・cm²以下であることが必要である。膜厚が30Å以上の場合には、この条件を満たすことができる。一方、膜厚500Å以上では、接触抵抗値はほぼ一定値に収束し、これ以上の膜厚では接触抵抗値の低下は認められなかった。従って、コストを考えると30Å以上500Å以下、好ましくは30Å以上500Å以下が適当であると考えられる。

【0040】本実施例では、Auによる膜厚200Åの貴金属元素被膜を形成した。ここでは表面処理をしないステンレス鋼SUS316板よりなるセパレータ板を用いた燃料電池を比較例として性能を比較した。実施例および比較例の燃料電池を、85℃に保持し、アノード側に83℃の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、またカソード側に78℃の露点となるよう加湿・加温した空気をそれぞれ供給した。その結果、電流を外部に出力しない無負荷時には、50Vの開路電圧を示した。これらの電池を燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度0.5A/cm²の条件で連続発電試験を行い、出力特性の時間変化を図6に示した。その結果、比較例1の電池は時間の経過と共に出力が低下するのに対し、実施例1の電池は、8000時間以上にわたって約1200W(25V-48A)の電池出力を維持した。

【0041】上記と同様の運転条件において、他の貴金属元素被膜を有する金属セパレータ板を用いた電池について、初期（運転開始10時間後）および運転時間が8000時間経過したときの電池出力を調べた。その結果を表2に示す。

【0042】

【表2】

貴金属元素被膜	出力(W)	
	初期	8000時間
Au	1290	1270
Ru	1250	1210
Rh	1270	1240
Pd	1240	1210
Os	1240	1200
Ir	1260	1220
Pt	1250	1230

【0043】本実施例では、ガス流通溝が複数の平行な直線の場合を示したが、ガス導入側開口からガス排出側開口を繋ぐガス流通溝の途中に複数の湾曲部を設けたり、巻き貝の殻のように中央部のマニホールド孔と外側のマニホールド孔とを渦巻き状のガス流通溝で繋ぐ構造など様々な変形が可能である。

【0044】また、本実施例においては、セパレータ板の金属基板として、SUS316を用いたが、他のステンレス鋼やAl、Tiなども用いることができる。

【0045】（実施例2）本実施例では、セパレータ板の金属基板上に、貴金属元素被膜を島状に形成した。成膜時間を0.2～1分とした点を除いては、実施例1と同様の条件で、島状の貴金属元素被膜2を金属基板1上に作製した。前記の島状の個々の貴金属元素被膜2の面積は0.04mm²であり、それら全体の占める割合は面積比で50%である。以上のように作製したものは、この状態でも導電性セパレータ板として使用可能である。しかしながら、さらに、空气中において250℃で1時間程度熱処理を行った。その結果、島状の貴金属元素被膜に覆われていない部分は、金属酸化物からなる耐食性被膜4が成長した。例えば、Alを金属基板とした*

* 場合には酸化アルミニウム被膜が、Tiを金属基板とした場合には酸化チタン被膜がそれぞれ耐食性被膜として成長する。また、ステンレス鋼を金属基板として用いた場合には、硝酸などの化学処理を行うことにより酸化クロム被膜が耐食性被膜として成長する。これらの耐食性被膜によりセパレータ板の金属基板の耐薬品性が大幅に向上する。

【0046】上記のように表面処理した金属基板をセパレータ板に用いて実施例1と同様の燃料電池を組み立て、実施例1と同じく、燃料電池を85℃に保持し、アノード側に83℃の露点となるよう加湿・加温した水素ガスを、カソード側に78℃の露点となるよう加湿・加温した空気をそれぞれ供給し、燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度0.5A/cm²の条件で連続発電試験を行った。金属基板、貴金属元素被膜、および耐食性被膜の種類と、初期（運転開始10時間後）および運転時間が8000時間経過したときの電池出力の関係を表3に示す。耐食性被膜を導入することにより、出力電圧の経時変化を小さくすることが可能となった。

【0047】
【表3】

島状貴金属 元素被膜	金属 セパレータ	耐食性 被膜	出力(W)	
			初期	8000時間
Au	SUS316	Cr ₂ O ₃	1200	1170
	Ti	TiO ₂	1195	1160
Ru	SUS316	Cr ₂ O ₃	1160	1115
	Ti	TiO ₂	1155	1110
Rh	SUS316	Cr ₂ O ₃	1180	1150
Pd	SUS316	Cr ₂ O ₃	1150	1120
Os	SUS316	Cr ₂ O ₃	1145	1110
Ir	SUS316	Cr ₂ O ₃	1165	1125
Pt	SUS316	Cr ₂ O ₃	1170	1140
	Ti	Cr ₂ O ₃	1165	1135

【0048】（実施例3）本実施例は、実施例1の構成において、貴金属元素被膜を導電性貴金属元素の酸化物を用いた以外は、同様にして実施した。表4に導電性貴金属酸化物被膜の作製方法を示した。酸化物を形成するために、ArとO₂の混合ガスを用いた反応性スパッタ法により形成した。

【0049】
【表4】

導電性貴金属 酸化物	膜厚(Å)	抵抗率(μΩ・cm)
RuO ₂	300	40～400
RhO ₂	300	85～900
OsO ₂	300	60～600
IrO ₂	300	50～500

成膜条件 基板温度 200℃ Ar/O₂=20/10sccm
 プラズマパワー 300W 成膜時間 10min

【0050】実施例1と同様の運転条件において、導電性貴金属酸化物被膜を有する金属セパレータ板を用いた電池について、初期（運転開始10時間後）および運転時間が8000時間経過したときの電池出力を調べた。

その結果を表 5 に示す。

【0051】

【表 5】

導電性貴金属 酸化物	出力(W)	
	初期	8000時間
RuO ₂	1180	1150
RhO ₂	1145	1110
OsO ₂	1160	1115
IrO ₂	1165	1135

【0052】（実施例 4）本実施例は、実施例 2 の構成において、島状貴金属元素被膜を島状導電性貴金属酸化物を用いた以外は、同様にして実施した。導電性貴金属酸化物被膜の作製方法は、成膜時間が 2 分であることを除いては、実施例 3 と同様にして行った。

【0053】実施例 2 と同様の運転条件において、導電性貴金属酸化物被膜を有する金属セパレータ板を用いた電池について、初期（運転開始 10 時間後）および運転時間が 8000 時間経過したときの電池出力を調べた。その結果を表 6 に示す。

【0054】

【表 6】

導電性貴金属 酸化物	出力(W)	
	初期	8000時間
RuO ₂	1120	1090
RhO ₂	1085	1050
OsO ₂	1100	1065
IrO ₂	1105	1075

【0055】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、セパレータ板として従来のカーボン板の切削工法に替わり、ステンレス鋼などの金属材料を切削加工しないで用いることができるので、量産時に大幅なコスト低減が図れる。また、セパレータ板を一層薄くできるので、積層電池のコンパクト化に寄与する。さらに、セパレータ板の金属基板上に貴金属元素被膜、あるいは導電性貴金属酸化物被膜を形成することにより、金属基板の耐食性が向上する

ために、燃料電池の長期駆動における出力安定性を向上することができる。また、貴金属元素被膜あるいは導電性貴金属酸化物被膜の膜厚が 30 Å 以上 5000 Å 以下、好ましくは 30 Å 以上 500 Å 以下と非常に薄い膜厚のためにのために低コスト化が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例における燃料電池の要部を模式的に表す断面図

【図 2】同燃料電池のアノード側セパレータ板の平面図

10 【図 3】同燃料電池のカソード側セパレータ板の平面図

【図 4】アノード側セパレータ板を構成する金属板の平面図

【図 5】アノード側セパレータ板を構成する絶縁性シートの平面図

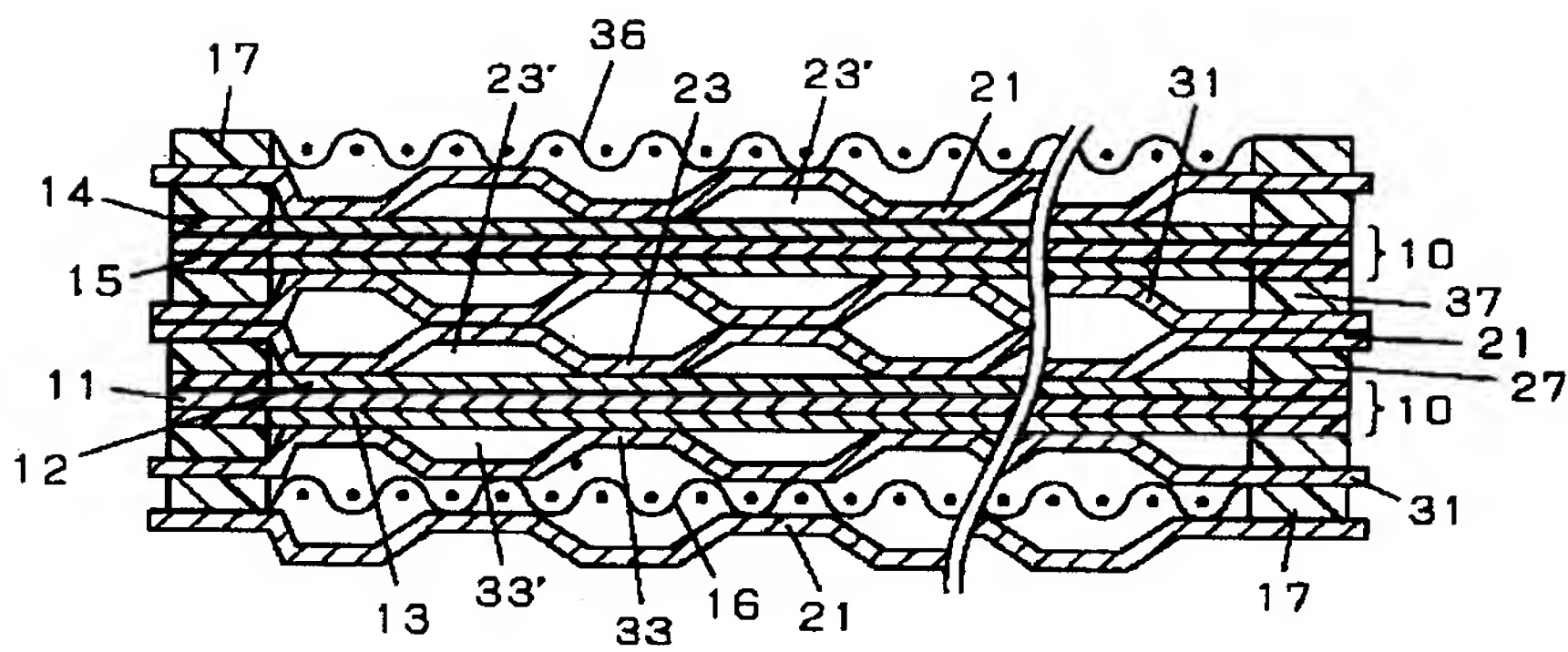
【図 6】貴金属元素被膜の膜厚と接触抵抗値の関係を示した図

【図 7】本発明の実施例 1 および比較例の燃料電池の出力特性を示した図

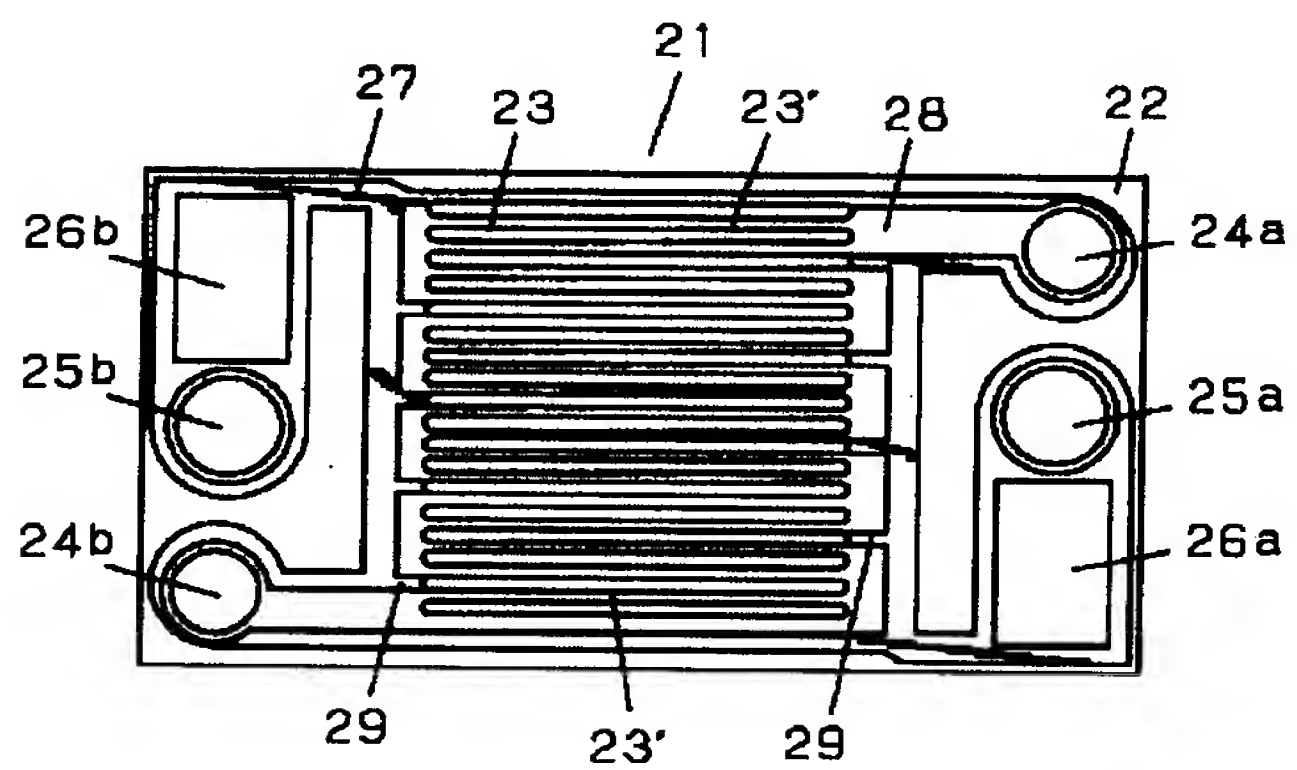
【符号の説明】

- 20 1 金属板
- 2 貴金属元素被膜あるいは導電性貴金属酸化物被膜
- 3 耐食性被膜
- 10 MEA
- 11 固体電解質膜
- 12 アノード
- 13 カソード
- 14, 15, 17 ガasket
- 16 金属メッシュ
- 21 アノード側セパレータ板
- 30 22, 32 金属板
- 23, 33 リブ
- 24a, 25a, 26a, 34a, 35a, 36a 流体導入用開口
- 24b, 25b, 26b, 34b, 35b, 36b 流体排出用開口
- 27, 37 絶縁性シート
- 28, 38 溝
- 29, 39 リブ片
- 31 カソード側セパレータ板

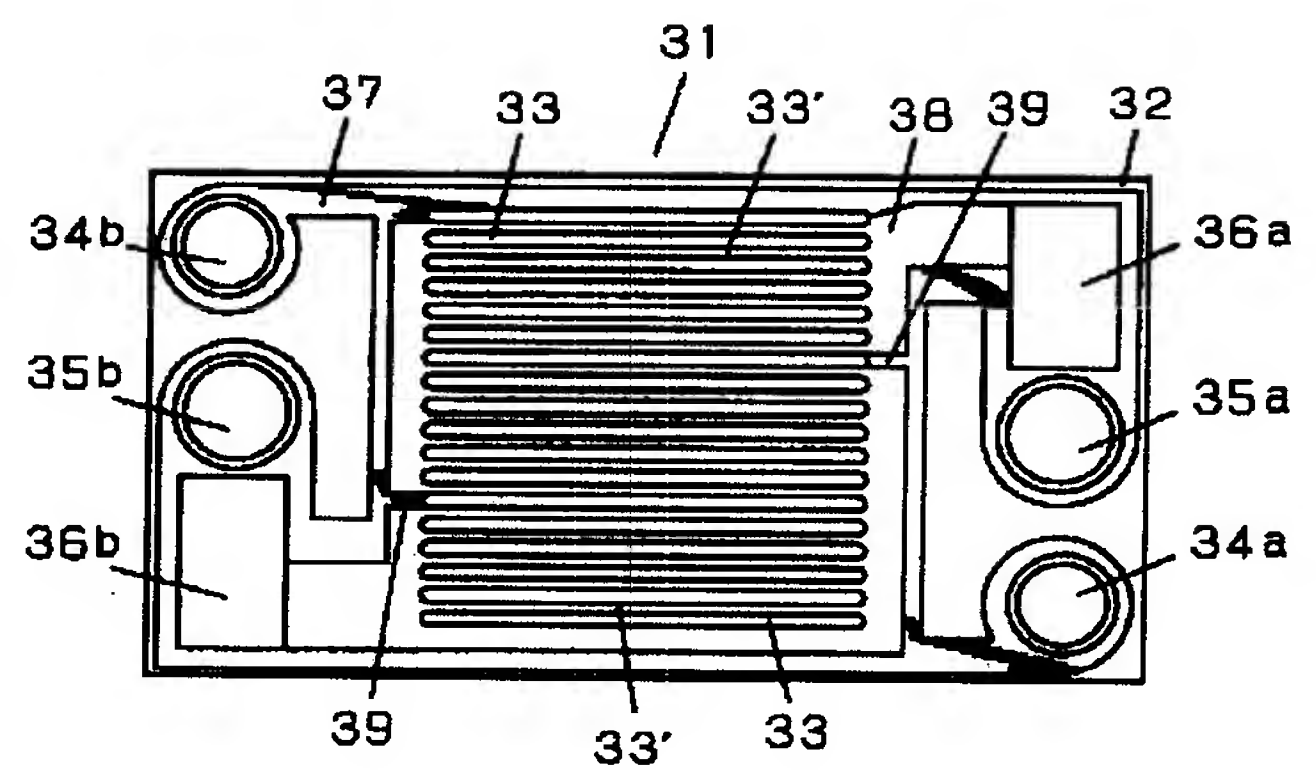
【図1】



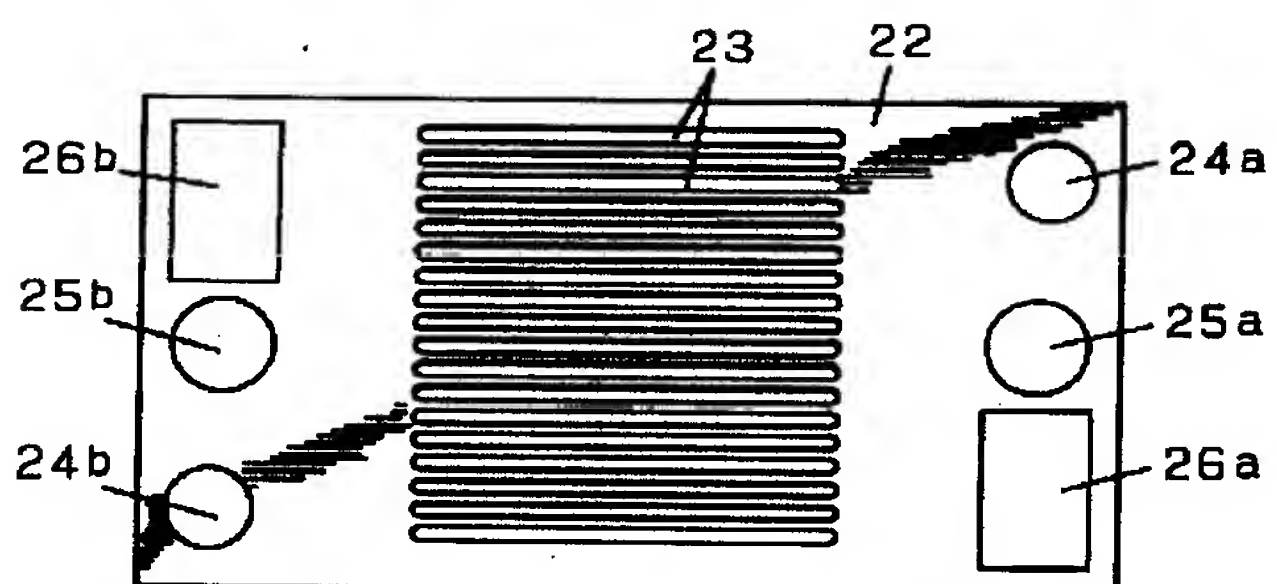
【図2】



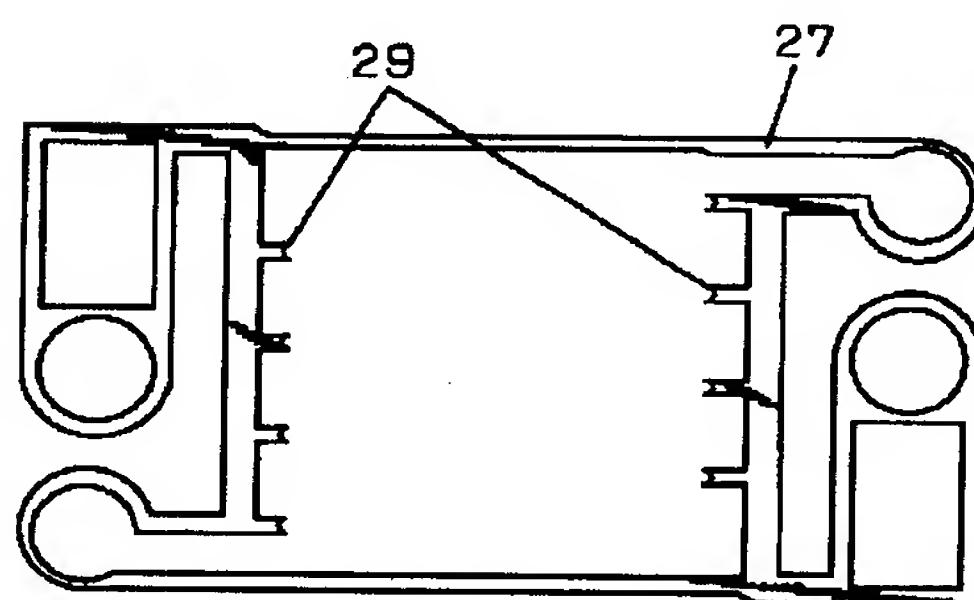
【図3】



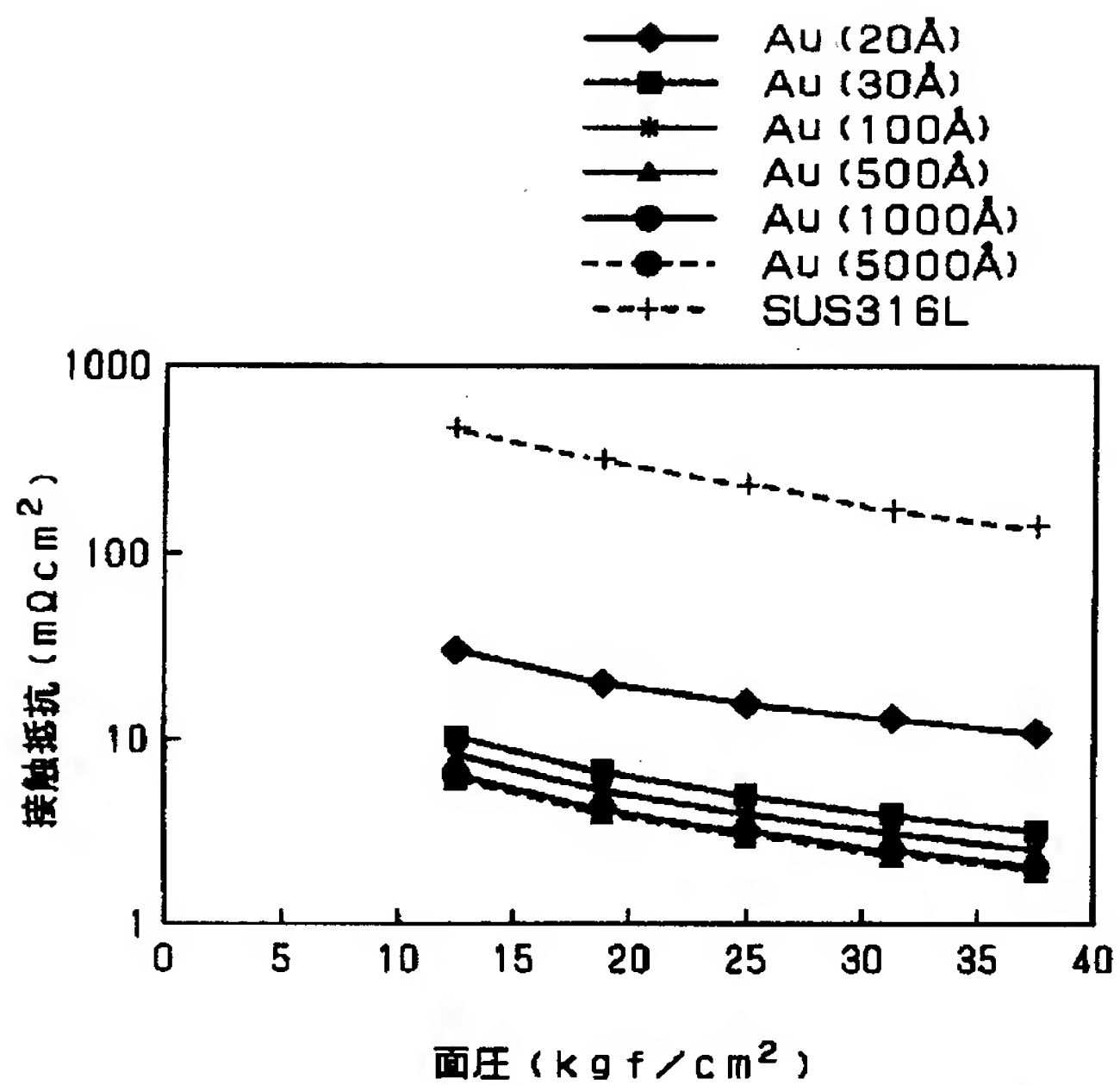
【図4】



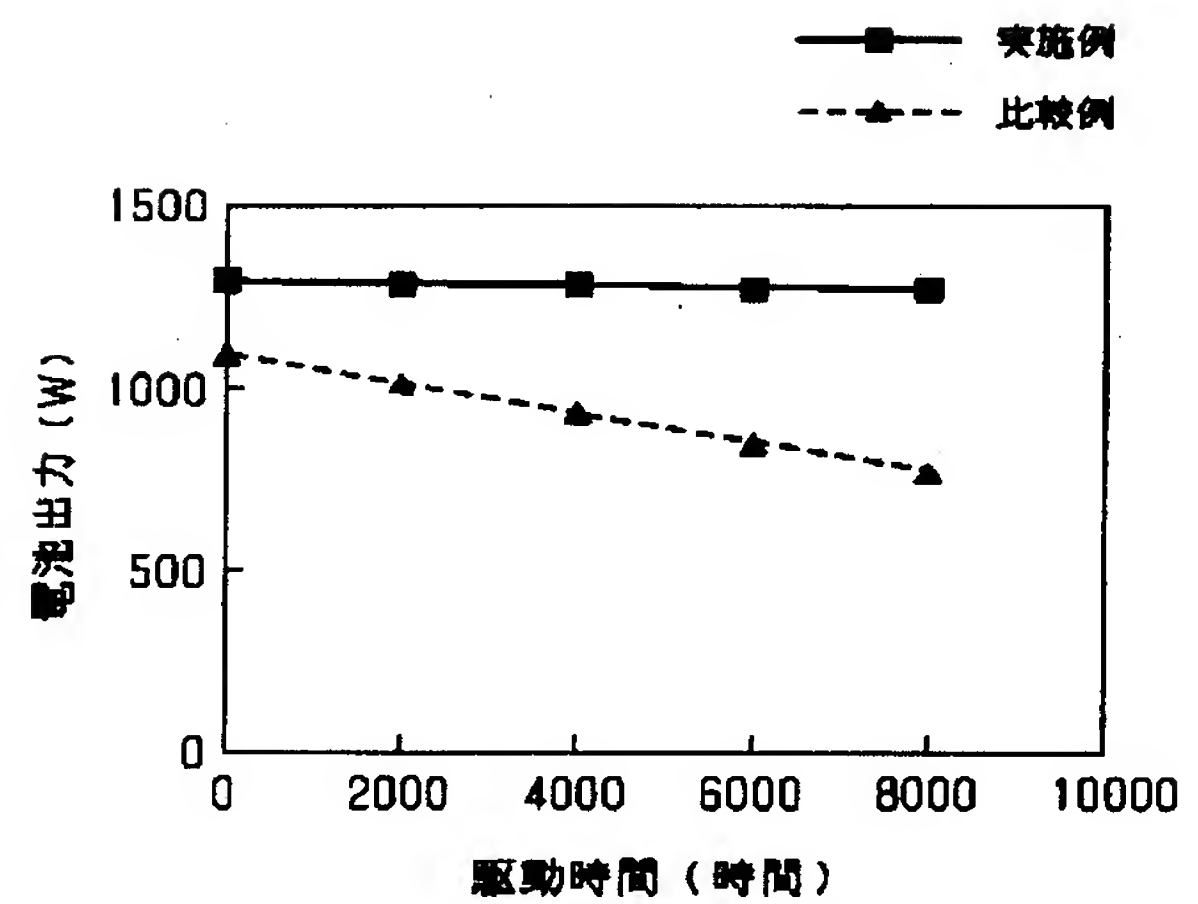
【図5】



【図 6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 新倉 順二
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 小原 英夫
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 西田 和史
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72)発明者 神原 輝壽
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

Fターム(参考) 5H026 AA06 BB04 CC03 CC08 EE02
EE12 HH03